

## METHOD OF GROWING NITRIDE SEMICONDUCTORS, NITRIDE SEMICONDUCTOR SUBSTRATE AND NITRIDE SEMICONDUCTOR DEVICE

Publication number: WO9847170 (A1)

Publication date: 1998-10-22

Inventor(s): KIYOKU HIROYUKI [JP]; NAKAMURA SHUJI [JP]; KOZAKI TOKUYA [JP]; IWASA NARUHITO [JP]; CHOCHO KAZUYUKI [JP]

Applicant(s): NICHIA KAGAKU KOGYO KK [JP]; KIYOKU HIROYUKI [JP]; NAKAMURA SHUJI [JP]; KOZAKI TOKUYA [JP]; IWASA NARUHITO [JP]; CHOCHO KAZUYUKI [JP]

Classification:

- international: C23C16/04; C23C16/30; C30B25/02; H01L21/20; H01L21/205; H01L33/00; H01S5/02; C23C16/04; C23C16/30; C30B25/02; H01L21/02; H01L33/00; H01S5/00; (IPC1-7): H01L21/205; C23C16/34; H01L33/00

- European: C23C16/04B; C23C16/30B2; C30B25/02; H01L21/20C; H01L21/205C; H01L33/00G3B2

Application number: WO1998JP01640 19980409

Priority number(s): JP19970093315 19970411; JP19970174494 19970630; JP19970181071 19970707; JP19970201477 19970728; JP19970277448 19971009; JP19970290098 19971022; JP19970324997 19971126

Also published as

EP0942459 (A1)

EP0942459 (A4)

US6153010 (A)

KR20000016589 (A)

CN1516238 (A)

Cited documents

JP7273367 (A)

JP8064791 (A)

JP5343741 (A)

JP5055631 (A)

JP7201745 (A)

### Abstract of WO 9847170 (A1)

A method of growing a nitride semiconductor crystal having very few crystal defects and capable of being used as a substrate, comprising the step of forming a first selective growth mask equipped with a plurality of first windows for selectively exposing the surface of a support on the support having a main plane and including different kinds of substrates made of materials different from those of a nitride semiconductor, and the step of growing the nitride semiconductor, by using a gaseous Group III element source and a gaseous nitrogen source, until portions of the nitride semiconductor crystal growing in adjacent windows from the surface of the support exposed from the window join with one another on the upper surface of the selective growth mask.

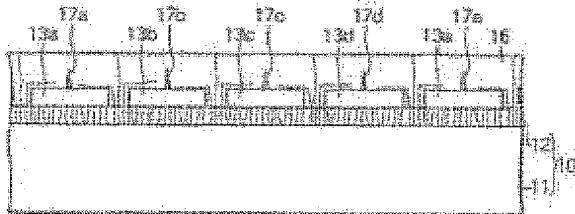


FIG. 1C

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

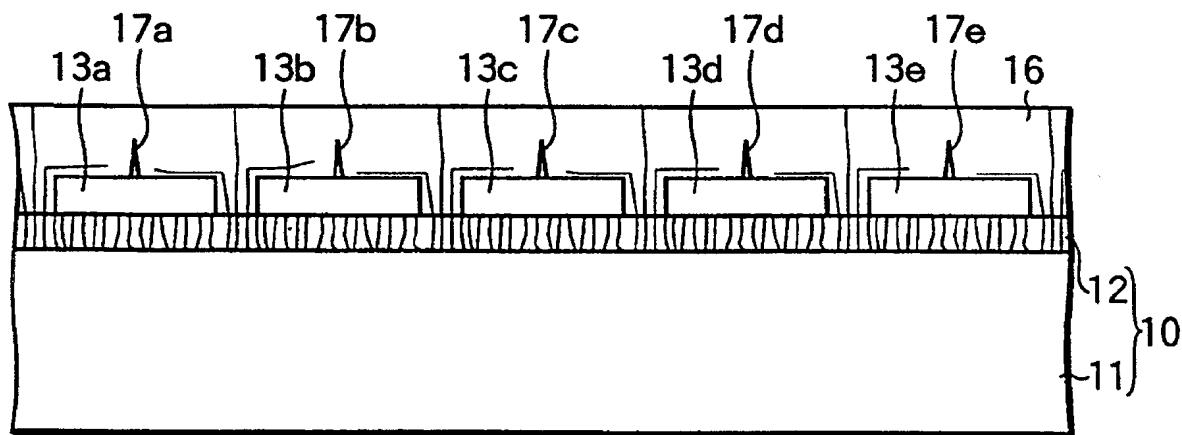


(51) 国際特許分類6 H01L 21/205, 33/00, C23C 16/34	A1	(11) 国際公開番号 WO98/47170
		(43) 国際公開日 1998年10月22日(22.10.98)

(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01640	(72) 発明者；および (75) 発明者／出願人（米国についてのみ） 清久裕之(KIYOKU, Hiroyuki)[JP/JP] 中村修二(NAKAMURA, Shuji)[JP/JP] 小崎徳也(KOZAKI, Tokuya)[JP/JP] 岩佐成人(IWASA, Naruhito)[JP/JP] 蝶々一幸(CHOCCHO, Kazuyuki)[JP/JP] 〒774-0044 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内 Tokushima, (JP)
(22) 国際出願日 1998年4月9日(09.04.98)	(74) 代理人 弁理士 鈴江武彦, 外(SUZUYE, Takehiko et al.) 〒100-0013 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 鈴榮内外國特許法律事務所 Tokyo, (JP)
(30) 優先権データ 特願平9/93315 特願平9/174494 特願平9/181071 特願平9/201477 特願平9/277448 特願平9/290098 特願平9/324997 1997年4月11日(11.04.97) 1997年6月30日(30.06.97) 1997年7月7日(07.07.97) 1997年7月28日(28.07.97) 1997年10月9日(09.10.97) 1997年10月22日(22.10.97) 1997年11月26日(26.11.97)	JP JP JP JP JP JP JP
(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について） 日亜化学工業株式会社 (NICHIA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒774-0044 徳島県阿南市上中町岡491番地100 Tokushima, (JP)	(81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: METHOD OF GROWING NITRIDE SEMICONDUCTORS, NITRIDE SEMICONDUCTOR SUBSTRATE AND NITRIDE SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称 窒化物半導体の成長方法、窒化物半導体基板、および窒化物半導体素子



(57) Abstract

A method of growing a nitride semiconductor crystal having very few crystal defects and capable of being used as a substrate, comprising the step of forming a first selective growth mask equipped with a plurality of first windows for selectively exposing the surface of a support on the support having a main plane and including different kinds of substrates made of materials different from those of a nitride semiconductor, and the step of growing the nitride semiconductor, by using a gaseous Group III element source and a gaseous nitrogen source, until portions of the nitride semiconductor crystal growing in adjacent windows from the surface of the support exposed from the window join with one another on the upper surface of the selective growth mask.

(57)要約

結晶欠陥の非常が少なく、基板として使用し得る窒化物半導体結晶の成長方法が開示されている。本方法は、主面を有し、窒化物半導体とは異なる材料で形成された異種基板を含む支持体の上に、この支持体の表面を選択的に露出させる複数の第1の窓を備えた第1の選択成長マスクを形成する工程、およびガス状3族元素源およびガス状窒素源を用いて、窒化物半導体を、窓から露出した支持体の表面から、相隣る窓において成長する窒化物半導体結晶が選択成長マスクの上表面において合体するまで成長させる工程を包含する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スウェーデン
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドバ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルギニア・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサオ	共和国		TT	トリニダッド・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モリタニア	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴィエトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジニール	YU	ユーゴースラビア
CH	スイス	IS	イスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スードン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リビテンニッシュタイン	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	S I	スロヴェニア		

## 明細書

窒化物半導体の成長方法、窒化物半導体基板、および  
窒化物半導体素子

## 技術分野

本発明は、窒化物半導体の成長方法、窒化物半導体基板、および窒化物半導体素子に係り、特に窒化物半導体とは異なる材料で形成された基板を用いて良好な結晶品質を有する窒化物半導体を成長させる方法、窒化物半導体基板、および窒化物半導体素子に関する。

## 背景技術

一般に半導体を基板上に成長させる際、成長させるべき半導体と格子整合した基板を用いると、結晶欠陥が少なく、良好な結晶性を有する半導体が成長することが知られている。しかし、窒化物半導体は、これと格子整合し、結晶性にも優れ、かつその上に窒化物半導体結晶を安定に成長させることのできる基板が現在世の中に存在しないことから、やむを得ず、サファイア、スピネル、炭化ケイ素のような窒化物半導体と格子整合しない基板の上に成長されている。

一方、窒化物半導体と格子整合するGaNバルク結晶を作製する試みは、様々な研究機関において行われているが、未だに、全体の大きさが数ミリメートル程度のものが得られたという報告しかされていない。すなわち、今まで、それから多数のウエーハを切り出してその各ウエーハを窒化物半導

体層の成長用基板として実際に使用するというような実用的なGaNバルク結晶は得られていない。

そこで、GaN基板を作製する技術として、例えば特開平7-202265号公報や特開平7-165498号には、サファイア基板の上にZnOバッファ層を形成し、そのZnOバッファ層の上に窒化物半導体を成長させた後、ZnOバッファ層を溶解除去する技術が記載されている。しかしながら、サファイア基板の上に成長されるZnOバッファ層の結晶性は悪く、その上に窒化物半導体を成長させても良質の窒化物半導体結晶を得ることは難しい。さらに、薄膜のZnOバッファ層の上に、基板として使用し得るに十分に厚い窒化物半導体を連続して成長させることも難しい。

発光ダイオード(LED)素子、レーザダイオード(LD)素子、受光素子等の数々の電子デバイスに使用される窒化物半導体電子素子を作製する際、結晶欠陥の少ない窒化物半導体よりなる基板を作製することができれば、その上に、素子構造を構成する新たな窒化物半導体を少ない格子欠陥をもつて成長させることができるので、得られる素子の性能が飛躍的に向上し、従来実現されていなかった高性能の素子が実現できるようになる。

従って本発明の1つの目的は、結晶性に優れた窒化物半導体結晶の成長方法を提供することである。

より具体的には、本発明は、窒化物半導体基板を提供し得る窒化物半導体結晶の成長方法、並びに窒化物半導体基板、およびそのような窒化物半導体基板上に設けられた窒化物半

導体素子を提供することにある。

### 発明の開示

本発明の第1のアスペクトによれば、(a)主面を有し、窒化物半導体とは異なる材料で形成された異種基板と該異種基板の主面上に設けられた窒化物半導体で形成された下地層とからなる支持体の上に、該支持体の下地層の表面を選択的に露出させる複数の第1の窓を備えた第1の選択成長マスクを形成する工程、および(b)ガス状3族元素源およびガス状窒素源を用いて、窒化物半導体を、該窓から露出した該下地層の表面から、相隣る窓において成長する窒化物半導体が選択成長マスクの上表面において合体するまで成長させる工程を包含する窒化物半導体の成長方法が提供される。この場合、第1の選択成長マスクで覆われた該下地層の部分の合計表面積は、該第1の窓から露出された該下地層の部分の合計表面積よりも大きいことが好ましい。

本発明の第2のアスペクトによれば、(a)主面を有し、窒化物半導体とは異なる材料で形成された異種基板を包含する支持体の上に、該支持体表面を部分的に露出させる複数の第1の窓を備えた第1の選択成長マスクを、当該第1の選択成長マスクで覆われた支持体の部分の表面積の合計が当該第1の窓から露出された支持体の部分の表面積の合計よりも大きくなるように形成する工程、および(b)ガス状3族元素源およびガス状窒素源を用いて、第1の窒化物半導体を、該窓から露出した該支持体の表面から、相隣る窓において成長する窒化物半導体が選択成長マスクの上表面において合体す

るまで成長させる工程を包含する窒化物半導体の成長方法が提供される。

本発明の第1および第2のアスペクトにおいて、第1の選択成長マスクは、互いに離間し、間に第1の窓を構成する平行に延びる複数の個別ストライプにより構成されることが好ましい。また、第1および第2のアスペクトにおいて、それぞれの個別ストライプの幅とそれぞれの該第1の窓の幅の比が、1を超える、20以下であることが好ましい。第1および第2のアスペクトにおいて、異種基板が、その主面が(0001)面を構成するサファイア基板であり、各個別ストライプが、サファイアの(1120)面に対して垂直な方向に延びること、異種基板が、その主面が(1120)面を構成するサファイア基板であり、各個別ストライプが、サファイアの(1102)面に対して垂直な方向に延びること、または異種基板が、その主面が(111)面を構成するスピネル基板であり、各個別ストライプが、スピネルの(110)面に対して垂直な方向に延びることが特に好ましい。

さらに、第1または第2のアスペクトにおいて、工程(b)で第1の窒化物半導体結晶を有機金属気相エピタキシーにより行い、その成長した第1の窒化物半導体結晶の上に、ハライド気相成長法により第2の窒化物半導体結晶を成長させることができる。あるいは、第1または第2のアスペクトは、工程(b)で成長された第1の窒化物半導体結晶の上に、第1の窒化物半導体の表面を選択的に露出させる複数の第2窓を備えた第2の選択成長マスクを形成する工程(c)、およ

びガス状 3 族元素源およびガス状窒素源を用いて、第 2 の窒化物半導体を、第 2 の窓から露出した第 1 の窒化物半導体の表面から、相隣る窓において成長する第 2 の窒化物半導体が第 2 の選択成長マスクの上表面において合体するまで成長させる工程 (d) をさらに含むことができる。この場合、第 2 の選択成長マスクは、上記第 1 の選択成長マスクと同様の構成を取ることが好ましい。

また、本発明の第 3 のアスペクトによれば、(a) 主面を有し、窒化物半導体とは異なる材料で形成された異種基板を包含する支持体の上に窒化物半導体層を形成する工程、(b) 該窒化物半導体層に、支持体表面と実質的に平行な底面を有する複数の凹部を形成する工程、(c) 該窒化物半導体層の頂面上に第 1 の成長制御マスクを選択的に形成して、該凹部の側面から該窒化物半導体層を選択的に露出させる工程、および (d) ガス状 3 族元素源およびガス状窒素源を用いて、窒化物半導体を該窒化物半導体層の露出面から成長させる工程を包含する窒化物半導体の成長方法が提供される。この場合、第 1 の成長制御マスクは、第 1 および第 2 のアスペクトにおける第 1 の選択成長マスクと同様の構成を取ることが好ましい。

第 3 のアスペクトは、その工程 (c) が、凹部の底面に第 2 の成長制御マスクを形成し、それにより該凹部の側面から該窒化物半導体層を選択的に露出させることをさらに含むことが特に好ましい。この場合、第 1 の成長制御マスクは、互いに離間し、間に第 1 の窓を構成する平行に延びる複数の個

別ストライプにより構成されることが好ましい。また、この場合、異種基板が、その正面が(0001)面を構成するサファイア基板であり、各個別ストライプが、サファイアの(11 $\bar{2}$ 0)面に対して垂直な方向に延びること、異種基板が、その正面が(11 $\bar{2}$ 0)面を構成するサファイア基板であり、各個別ストライプが、サファイアの(1 $\bar{1}$ 02)面に対して垂直な方向に延びること、または異種基板が、その正面が(111)面を構成するスピネル基板であり、各個別ストライプが、スピネルの(110)面に対して垂直な方向に延びることが特に好ましい。

本発明に従って窒化物半導体結晶を成長させるに当たり、ガス状窒素源とガス状3族元素源とは、そのモル比が200以下で供給することが好ましい。

さらに、本発明によれば、窒化物半導体結晶からなり、第1の正面と第2の正面とを有し、第1の正面に近い領域は結晶欠陥が相対的に少なく、第2の正面に近い領域は結晶欠陥が相対的に多い窒化物半導体基板が提供され、また、窒化物半導体結晶からなり、第1および第2の正面を有し、第1の正面の表面領域の結晶欠陥が $1 \times 10^{-5} / \text{cm}^2$ 以下であることにより特徴付けられる窒化物半導体基板が提供される。

さらにまた、本発明によれば、本発明の窒化物半導体基板により支持された窒化物半導体素子構造を包含する窒化物半導体素子が提供される。

本発明のさらなる展開は、以下の記述および請求の範囲に記載されている。

本発明において、窒化物半導体は、式  $In_aAl_yGa_{1-a-b}N$  (ここで、 $0 \leq a$ 、 $0 \leq b$ 、 $a + b \leq 1$ ) で表すことができる。

#### 図面の簡単な説明

図 1 A ないし図 1 C は、本発明の第 1 のアスペクトまたは第 2 のアスペクトに係る窒化物半導体の成長方法の原理を工程順に説明するための概略断面図であり；

図 2 は、本発明に従い窒化物半導体層を成長させるときに使用し得るオフアングルされた正面を有する基板の概略断面図であり；

図 3 は、窒化物半導体の結晶構造を示すユニットセル図であり；

図 4 は、ストライプ状の選択成長マスクを設けた支持体の平面図であり；

図 5 A および図 5 B は、本発明の他の態様に係る窒化物半導体の成長方法を工程順に説明するための概略断面図であり；

図 6 A ないし図 6 C は、本発明のさらに他の態様に係る窒化物半導体の成長方法を工程順に説明するための概略断面図であり；

図 7 A ないし図 7 D は、本発明の第 3 のアスペクトに係る窒化物半導体の成長方法の好ましい態様の原理を工程順に説明するための概略断面図であり；

図 8 A は、本発明の窒化物半導体基板上に支持された窒化物半導体発光ダイオード素子を概略的に示す断面図であり；

図 8 B は、図 8 A に示された発光ダイオード素子の平面図であり；

図 9 は、本発明の窒化物半導体基板上に支持された他の窒化物半導体発光ダイオード素子を概略的に示す断面図であり；

図 10 は、本発明の窒化物半導体基板上に支持された窒化物半導体レーザダイオード素子を概略的に示す断面図であり；

図 11 は、本発明の窒化物半導体基板上に支持された他の窒化物半導体レーザダイオード素子を概略的に示す一部断面斜視図であり；

図 12 は、本発明の窒化物半導体基板上に支持されたさらに他の窒化物半導体レーザダイオード素子を概略的に示す断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を図面を参照しながら説明する。全図にわたり、同一または類似の部分は同一符号をもって示されている。

図 1 A ～ 図 1 C は、本発明の第 1 のアスペクトに係る窒化物半導体の成長方法の原理を工程順に説明するための断面図である。

図 1 A に示すように、まず、窒化物半導体とは異なる材料で形成された基板（以下、「異種基板」ということがある）1 1 とその上に設けられた窒化物半導体で形成された下地層 1 2 からなる支持体 1 0 を準備する。

本明細書および請求の範囲において、下地層とは、異種基

板 1 1 上に、本発明の成長方法によらず、通常の窒化物半導体の成長方法で成長された窒化物半導体で構成される層をいう。この下地層 1 2 は、単一層構造であっても、多層構造であってもよい。図 1 A には、下地層 1 2 は、単一構造のバッファ層として示されている。このようなバッファ層は、異種基板 1 1 と下地層 1 2 の上に成長させる窒化物半導体結晶との間の格子不整合を緩和し、より良好な結晶性を有する窒化物半導体結晶をその上に成長させることができるものであり、一般に 900 °C 未満の低温、通常、500 °C ~ 800 °C の低温で、数十オングストローム～数百オングストローム程度の厚さに成長される。このような低温バッファ層は、不純物をドープしないアンドープ GaN で形成することが特に好ましい。本発明において、下地層は、多層構造とすることにより、より一層結晶欠陥の少ない窒化物半導体結晶をその上に形成させることができる。例えば、本発明において、多層構造の下地層は、異種基板 1 1 上に設けられた上に説明したような低温バッファ層とその上に形成されたさらなる窒化物半導体層からなることができる。このさらなる窒化物半導体層は、 $Al_x Ga_{1-x} N$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) で形成することが特に好ましい。このさらなる窒化物半導体層は、低温バッファ層よりも大きな厚さであって、好ましくは  $10 \mu m$  以下の厚さに形成されることが望ましい。下地層 1 2 は、ガス状 3 族元素源およびガス状窒素源を用い、有機金属気相エピタキシャル成長法 (MOVPE) 、分子ビームエピタキシャル成長法 (MBE) 、ハライド気相エピタキシャル成長法 (HVP

E) 等、窒化物半導体を成長させるために好適ないかなる既知の方法によつても成長させることができること。

再び図1Aを参考すると、異種基板11上に形成された下地層12の上に、下地層12を部分的（選択的）に露出させる複数の窓14a～14dを有する選択成長マスク13を形成する。図1Aには、好ましい態様として、選択成長マスク13は、それぞれほぼ矩形の断面を有する個別ストライプ13a～13eからなるものとして示されている。図1Aにおいては、ストライプ13の間のスペースが窓14a～14dに相当する。以下、窓14a～14dを総称して単に窓14といふことがある。

次に、図1Bに示すように、本発明に従い、ガス状3族元素源および窒素ガス源を用いて、選択成長マスク13の窓14a～14dから露出した下地層12の表面部分から窒化物半導体15を成長させる。このように、選択成長マスク13により表面が選択的に覆われた（あるいは、表面が選択的に露出された）下地層12の上に、窒化物半導体を成長させると、初期には、選択成長マスク13の全表面上には窒化物半導体が成長せず、窓14により露出された下地層12上に窒化物半導体がまず選択的に成長する。窒化物半導体がさらに成長してマスク13の上端面を越えるようになると、各窒化物半導体結晶15は各1つの窓14を越え、各1つの選択成長マスク13の上で左右横方向に成長する。横方向に成長する窒化物半導体15部分は、下地層12のように縦方向に成長する窒化物半導体と異なり、下地層12の結晶欠陥が選択

成長マスク 1 3 によって覆われているため、下地層 1 2 の結晶欠陥が転位しにくい。また、下地層 1 2 の結晶欠陥は選択成長マスク 1 3 の上部において、窒化物半導体結晶 1 5 の成長とともに横方向に伸びてくるが途中で止まる傾向にある。さらに、窓 1 4 から転位する結晶欠陥も成長する窒化物半導体層表面に現れてくるものもあるが、途中で止まりやすい傾向にある。

このように窒化物半導体結晶 1 5 の窒化物半導体の成長を続けると、選択成長マスク 1 3 の上で横方向に成長し、縦方向にも成長する相隣る窒化物半導体結晶 1 5 同士が繋がり、そして、図 1 C に示すように、最終的に全ての結晶 1 5 が合体して一体的な窒化物半導体結晶 1 6 となる。各ストライプマスク 1 3 a ~ 1 3 e の上面ほぼ中央に存在する断面三角形でストライプ 1 3 a ~ 1 3 e の長さ方向に延びる狭くて小さい空洞 1 7 a ~ 1 7 e は、相隣る窒化物半導体結晶 1 5 が選択成長マスク 1 3 の上で横方向に成長し、その後縦方向にも延びて成長して合体した証である。（図 1 A ~ 図 1 C において、下地層 1 2 、窒化物半導体結晶 1 5 および合体した窒化物半導体結晶 1 6 における波線および折れ曲がり線は、結晶欠陥（貫通転移）を表す。図 5 A 、図 6 A ~ 図 6 C において同じ）。

より詳しく説明すると、異種基板 1 1 と窒化物半導体との格子不整合により、異種基板 1 1 の上に成長された下地層 1 2 または初期成長した窒化物半導体結晶 1 5 部分には比較的多くの結晶欠陥が発生しており、この結晶欠陥は窒化物半導

体 1 5 の成長中、成長先端面まで伝わり得る。一方、選択成長マスク 1 3 上に形成された窒化物半導体結晶 1 6 の部分は、異種基板 1 1 や下地層 1 2 から成長したものではなく、窒化物半導体層結晶 1 5 が横方向に成長し、最終的に相隣る窒化物半導体結晶 1 5 同士が合体して作られたものである。従つて、選択成長マスク 1 3 上に形成された窒化物半導体結晶 1 6 の部分の結晶欠陥の数は、異種基板 1 1 から直接成長した結晶または下地層 1 2 から窓 1 4 a ~ 1 4 f 内に初期成長した窒化物半導体結晶部分と比べて非常に少なくなる。この合体した窒化物半導体結晶 1 6 をデバイス構造を構成する種々の窒化物半導体層のための成長基板に用いることにより、従来よりも結晶性に優れ、従つて優れた性能を有する窒化物半導体素子を実現することができる。

次に、本発明の第 2 のアスペクトに係る窒化物半導体の成長方法の原理を、同様に図 1 A ~ 図 1 C を参照して説明する。この第 2 のアスペクトに係る窒化物半導体の成長方法においては、選択成長マスク 1 3 で覆われた支持体 1 0 の部分の表面積の合計が窓 1 4 a ~ 1 4 f から露出された支持体 1 0 の部分の表面積の合計よりも大きくなるように選択成長マスク 1 3 を形成することが規定される。このように、選択成長マスク 1 3 で覆われた支持体 1 0 の部分の合計表面積を窓 1 4 から露出した支持体 1 0 の部分の合計表面積よりも大きくすることにより、結晶欠陥の一層少ない窒化物半導体結晶 1 6 が得られる。第 2 のアスペクトにおいては、このような覆われた合計表面積と露出された合計表面積との関係を有する選

択成長マスク 1 3 を用いることを除いて、第 1 のアスペクトと同様の手法により、合体した半導体結晶 1 6 を成長させることができる（図 1 A～図 1 C を参照した第 1 のアスペクトについての上記説明を参照）。

この第 2 のアスペクトにおいては、下地層 1 2 は、存在していた方が第 1 のアスペクトに関して上に述べた理由から好ましいが、省略することもできる。すなわち、本明細書および請求の範囲において、支持体とは、異種基板 1 1 のみからなるか、または異種基板 1 1 とその上に形成された下地層 1 2 とからなり得る。

いうまでもなく、第 1 のアスペクトにおいても、第 2 のアスペクトにおけるように選択成長マスク 1 3 で覆われた支持体 1 0 の表面積の合計が窓 1 4 a～1 4 f から露出された支持体 1 0 の表面積の合計よりも大きくなるように選択成長マスク 1 3 を形成することは、好ましいことである。

次に、本発明に係る窒化物半導体の成長方法における好ましい条件を説明する。

#### <異種基板>

異種基板 1 1 は、すでに述べたように、窒化物半導体とは異なる材料で形成されたものであれば、特に制限はない。例えば、C 面 ((0 0 0 1) 面)、R 面 ((1 $\bar{1}$ 02) 面) または A 面 ((11 $\bar{2}$ 0) 面) を主面として有するサファイア、スピネル (Mg Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) のような絶縁性基板、SiC (6H、4H、3C を含む) 基板、ZnS 基板、GaAs 基板、Si 基板のような、窒化物半導体とは異なる材料で形成された基

板を用いることができる。なお、窒化物半導体の成長中に分解する傾向にあるが、窒化物半導体と格子整合し得る酸化物基板（例えば、 $ZnO$  基板、 $La_xSr_{1-x}Al_yTa_{1-y}O_3$  基板）も使用できないことはない。異種基板は、直径 1 インチもしくは 1 インチ角またはそれ以上の主面サイズを有することができ、直径 1 インチもしくは 1 インチ角ないし直径 3 インチもしくは 3 インチ角の主面サイズを有する方が好ましい。本発明により成長される窒化物半導体結晶もこの異種基板の表面サイズとほぼ同等の表面サイズを有し得る。

異種基板 1 1 としては、水平面からオフアングルされた主面、さらに好ましくはステップ状にオフアングルされた主面を有する基板を用いることもできる。例えば、ステップ状にオフアングルされた主面を有するサファイア基板 1 1 の断面を拡大して示す図 2 を参照してより具体的に説明すると、この基板 1 1 は、ほぼ水平なテラス部分 A と、段差部分 B とを有している。各テラス部分 A の表面凹凸は平均でおよそ 0.5 オングストローム、最大でおよそ 2 オングストローム程度に調整され、ほぼ規則正しく形成されている。各ステップ段差 B は 30 オングストローム以下、さらに好ましくは 25 オングストローム以下、最も好ましくは 20 オングストローム以下であることが望ましい。各ステップ段差 B の下限は 2 オングストローム以上が望ましい。このようなオフ角  $\theta$  を有するステップ状部分は、異種基板 1 1 全体に渡って連続して形成されていることが望ましいが、部分的に形成されていてもよい。オフ角  $\theta$  とは、ステップ状にオフアングルされた主面

については、図2に示すように、複数の段差の底部を結んだ直線と、最上層のステップのテラス水平面との角度を指す。特に異種基板11としてC面を正面として有するサファイア基板を用いた場合、C面からのオフ角θは1度以内、好ましくは0.8度以下、さらに好ましくは0.6度以下であることが望ましい。このようにオフアングルされた正面を有する異種基板を用いることにより、本発明に従って成長させるべき窒化物半導体と当該異種基板との原子間距離が接近して、さらに結晶欠陥の少ない窒化物半導体基板を得ることができる。

#### <選択成長マスク>

選択成長マスク13は、その表面に窒化物を実質的に成長させ得ない。そのような選択成長マスク13は、その表面に窒化物半導体が成長しないか、あるいは成長しにくい性質を有する材料で形成される。そのような材料には、例えば、酸化ケイ素( $\text{SiO}_x$ )、窒化ケイ素( $\text{Si}_x\text{N}_y$ )、酸化チタン( $\text{TiO}_x$ )、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_x$ )のような酸化物もしくは窒化物、またこれらの多層膜が含まれ、また、1200°C以上の融点を有する金属(例えば、W、Ir、Pt)を用いることもできる。これらの選択成長マスク材料は、本発明に従い成長させる際の窒化物半導体の成長温度約600°C～約1100°Cの温度にも耐え、その表面に窒化物半導体が成長しないか、成長しにくい性質を有している。選択成長マスク材料を支持体10の表面に形成するには、例えば蒸着、スパッタ、CVD等の気相製膜技術を用いること

ができる。また、これら材料を用いて窓 1 4 を有する選択成長マスク 1 3 を形成するには、フォトリソグラフィー技術を用いて、所定の形状を有するフォトマスクを作製し、そのフォトマスクを介して、前記材料を気相製膜することにより、所定の形状を有する選択成長マスク 1 3 を形成できる。選択成長マスク 1 3 の形状に特に制限はなく、例えばドット、ストライプ、格子状の形状で形成できるが、後に述べるように、複数の個別ストライプとしてそれぞれを特定の面方位に形成することが望ましい。

上に述べたように、選択成長マスク 1 3 は、図 1 A に示すように複数の個別ストライプ 1 3 a ~ 1 3 e) からなることが好ましい。その場合、各ストライプマスクは、好ましくは  $0.5 \sim 100 \mu m$ 、さらに好ましくは  $1 \mu m \sim 50 \mu m$ 、なお好ましくは  $2 \sim 30 \mu m$ 、さらになお好ましくは  $5 \sim 20 \mu m$ 、特に好ましくは  $5 \sim 15 \mu m$  の幅 (W s) を有し、また各ストライプマスクの間隔 (各窓 1 4 の幅 (W w) に相当) に対する幅の比 (W s / W w) は 1 ないし 20、より好ましくは 1 ~ 10 であることが好ましい。特に、上に述べたように、ストライプマスクの幅は、窓の幅よりも大きいことが好ましい。その場合、W s / W w 比は、1 を超え、20 以下であることがさらに好ましく、1 を超え、10 以下であることが特に好ましい。ストライプマスクの間隔 (W w) を  $8 \mu m$  以下、好ましくは  $5 \mu m$  以下、さらに好ましくは  $3 \mu m$  以下とすることにより、結晶欠陥のより一層少ない窒化物半導体結晶を成長させることができる。ストライプマスクの間

隔 (W<sub>w</sub>) は、0.1 μm 以上であることが好ましい。それぞれのストライプマスクは、実質的に同じ幅、実質的に同じ厚さを有し、実質的に同じ間隔で互いに平行に支持体 10 の表面全体に形成することが好ましい。

選択成長マスク 13 の厚さは、好ましくは 0.01 ~ 5 μm、より好ましくは 0.1 ~ 3 μm、特に好ましくは 0.1 ~ 2 μm であることが望ましい。

選択成長マスク 13 は、それにより覆われた部分からは窒化物半導体を成長させず、その窓から露出された部分から窒化物半導体を選択的に成長させるものであるので、本明細書および請求の範囲で「選択成長」マスクという。

#### <異種基板と選択成長マスクの好ましい関係>

図 3 は、窒化物半導体の結晶構造を示すユニットセル図である。窒化物半導体は正確には菱面体構造であるが、このように六方晶系で近似できる。本発明の方法では、異種基板 11 として好ましくは C 面を主面として有するサファイア基板を用い、選択成長マスク 13 は、それぞれがサファイア A 面に対して垂直な方向に互いに平行に延びる（いいかえると、窒化物半導体の M 面（(1̄100) 面）に平行な方向（窒化物半導体の <1̄100> 方向）に互いに平行に延びる）複数の個別ストライプから構成される。すなわち、主面側のサファイア基板の平面図である図 4 においては、サファイア基板 11 は、サファイア C 面を主面とし、オリエンテーションフラット（O R F）面を A 面としている。図 4 に示すように、選択成長マスク 13 をそれぞれサファイア A 面に対して垂直方向で、互

いに平行に延びる複数の個別ストライプにより構成することが好ましい。なお、図4においては、理解を容易にするために、5つの個別ストライプしか示されていないが、実際には、より多くの個別ストライプが形成されていることに注意すべきである。

サファイアC面上に窒化物半導体を選択成長させた場合、窒化物半導体は面内ではA面に対して平行な方向で成長しやすく、A面に対して垂直な方向では成長しにくい傾向にある。従ってA面に対して垂直な方向に延びるストライプマスクを設けると、相隣るストライプマスクの間の窒化物半導体同士が各ストライプマスク上でつながって成長しやすくなり、図1Cに示したような結晶16の成長が容易に可能となる。この場合、マスク13上を横方向に成長する窒化物半導体結晶15の成長先端面すなわちファセットF（図1B参照）は、それぞれ、窒化物半導体のA面を構成する。

同様に、A面を主面として有するサファイア基板を用いた場合についても、例えばORF面がR面を構成するとすると、そのR面に垂直な方向に互いに平行に延びる複数の個別ストライプマスクを形成することにより、ストライプマスクの幅方向において窒化物半導体が成長しやすい傾向にあるため、結晶欠陥の少ない窒化物半導体結晶を成長させることができる。

また、スピネル（MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）に対しても、窒化物半導体の成長は異方性があり、窒化物半導体の成長面（スピネルの主面）として（111）面を用い、ORF面が（11

0) 面を構成する場合、窒化物半導体は(110)面に対し平行方向に成長しやすい傾向にある。従って、(110)面に対して垂直な方向に延びるように複数の平行な個別ストライプマスクを形成すると、相隣る窒化物半導体結晶同士が選択成長マスク13の上で合体して、結晶欠陥の少ない窒化物半導体結晶16を成長させることができる。

#### <窒化物半導体結晶の成長>

本発明により成長される窒化物半導体結晶は、ガス状3族元素源およびガス状窒素源を用いてMOVPE、MBE、H<sub>2</sub>VP<sub>2</sub>等、窒化物半導体を成長させるために好適ないかなる既知の方法によっても成長させることができる。好ましくは、窒化物半導体結晶は、初期にはMOVPEにより成長させ、引き続きMOVPEまたはH<sub>2</sub>VP<sub>2</sub>により成長させることができ。特に、窒化物半導体結晶は、以後詳述するように、初期にはMOVPEにより成長させ、引き続きH<sub>2</sub>VP<sub>2</sub>により厚く成長させることが望ましい。

MOVPEにより窒化物半導体を成長させる際には、3族源のガスに対する窒素源のガスのモル比(窒素源/3族源モル比;以下、単にV/III比ということがある)を2000以下に調整することが望ましい。好ましい窒素源/3族源モル比は1800以下であり、さらに望ましい窒素源/3族源モル比は1500以下である。窒素源/3族源モル比の下限は化学量論比以上であれば特に制限されないが、好ましくは10以上、さらに好ましくは30以上、最も好ましくは50以上である。このモル比の値が2000よりも大きいと、窓

14から三角形状の窒化物半導体が成長し、それに従って結晶欠陥が伸びていくので、結晶欠陥が途中で止まることが少なく、結晶欠陥の数が多くなる。しかし、窒素源／3族源モル比を2000以下に調整すると、各結晶15は、各窓14から成長した後、選択成長マスクの上表面に対して垂直な面をほぼ維持しつつ各選択成長マスク13の上で左右横方向に成長し、同様に成長する隣接する結晶の同様に垂直な面と選択成長マスク13上で接触しそれら結晶が合体するため、選択成長マスクの上表面において、結晶欠陥が途中で止まりやすい。また、窓14から伸びる結晶欠陥も途中で止まりやすい。従って、結晶欠陥のより一層少ない窒化物半導体結晶が成長できる。MOVPEは、50～400 Torrの減圧下で行なうことが特に望ましい。

MOVPEにおいては、窒素源のガスには、例えばアンモニア、ヒドラジン等の水素化物ガスを用い、3族源のガスには、TMG（トリメチルガリウム）、TEG（トリエチルガリウム）等の有機ガリウムガス、TMA（トリメチルアルミニウム、TMI（トリメチルインジウム）等の有機アルミニウムガス、有機インジウムガスを用いることができる。

また、HVEにより窒化物半導体結晶、例えば窒化ガリウム結晶を成長させる場合、溶融ガリウム金属メタル上にHC1ガスを流し、一方別のガス供給管からアンモニアガスを流して、支持体10上でそれらのガスを組み合わせて、



なる反応を行わせる。HVEでは、窒化物半導体結晶の成

長速度がMOVPEに比較して数倍以上速いので、例えば300  $\mu$  mの窒化物半導体を数時間で成長させることができる。

本発明において、窒化物半導体結晶は、選択成長マスクの幅にもよるが、1  $\mu$  m以上、好ましくは5  $\mu$  m以上、最も好ましくは10  $\mu$  m以上の厚さに成長させることができ。これは、選択成長マスクの上部を窒化物半導体結晶で覆うための窒化物半導体結晶の厚さの下限値の範囲であり、1  $\mu$  mよりも少ないと、成長する窒化物半導体結晶が選択成長マスクの上を横方向に成長しにくい傾向にあるので、結晶欠陥が比較的多くなる傾向にある。窒化物半導体が横方向に成長しにくい条件では、結晶欠陥を減少させることが難しい。成長させる窒化物半導体結晶の厚さの上限には特に制限はないが、MOVPEにより結晶成長を行う場合には、70  $\mu$  m以下とすることが望ましい。70  $\mu$  mより厚く成長させると、成長時間が長時間になって窒化物半導体結晶の表面が粗くなり、また選択成長マスクが分解しやすい傾向にあるため、あまり好ましいとはいえない。

本発明において、窒化物半導体素子を支持する基板となるまで成長させる窒化物半導体結晶（例えば、結晶16、または以下述べる結晶17、結晶116、結晶76）は、アンドープ窒化ガリウムまたはn型不純物ドープ窒化ガリウムであることが特に好ましい。

より厚い窒化物半導体結晶を欠陥を少なく成長させるためには、初めにMOVPEで窒化物半導体結晶を成長させ、ついでHYPEに切り替えて窒化物半導体結晶をMOVPE結

晶の上に成長させることが好ましい。

図 5 A および図 5 B は、そのようなより厚い窒化物半導体結晶の成長方法を説明するための断面図である。

図 1 A ~ 図 1 C を参照して説明した第 1 のアスペクトまたは第 2 のアスペクトに従い、MOVPE により成長された窒化物半導体単結晶 1 6 の上に、HYPE により、同種の窒化物半導体 1 7 を窒化物半導体結晶 1 6 よりも厚い厚さまで成長させる。このように、HYPE により MOVPE 結晶 1 6 の上にさらに窒化物半導体 1 7 を成長させると、縦方向に伸びる結晶欠陥がほとんどなくなり、全体に結晶欠陥が非常に少ない窒化物半導体 1 7 が成長できる。HYPE 窒化物半導体結晶 1 7 の結晶欠陥は、その下の MOVPE 窒化物半導体結晶 1 6 よりもさらに少なくなり、例えば、最終的に、表面領域が  $1 \times 10^5 / \text{cm}^2$  以下の結晶欠陥を有する窒化物半導体結晶基板 1 7 が得られる。表面領域の結晶欠陥は、望ましくは  $5 \times 10^4 / \text{cm}^2$  以下、さらに望ましくは  $1 \times 10^4 / \text{cm}^2$  以下、最も望ましくは  $1 \times 10^3 / \text{cm}^2$  以下である。なお表面領域は、窒化物半導体結晶の異種基板 1 1 とは反対側の表面（成長終端面）から深さ  $5 \mu\text{m}$  までの領域を意味し、その  $5 \mu\text{m}$  以内の結晶欠陥の数は TEM（透過型電子顕微鏡）により計測できる。本発明において、成長された窒化物半導体結晶の結晶欠陥は、TEM により目視（すなわち、TEM 写真上での目視）による平面観察を行い、その欠陥密度の平均を指すものとする（以下の実施例でも同じ）。

H V P E 窒化物半導体結晶 1 7 は、 M O V P E 窒化物半導体結晶 1 6 の厚さよりも厚いものであり、好ましくは  $10 \mu m$  以上、より好ましくは  $50 \mu m$  以上、さらに好ましくは  $100 \mu m$  以上の厚さを有することが望ましい。  $10 \mu m$  よりも少ないと、結晶欠陥の数が少なくなりにくい傾向にある。厚さの上限は特にないが、  $1 mm$  以下の厚さが望ましい。 $1 mm$  より厚く成長させると、窒化物半導体と異種基板 1 1 との熱膨張係数差により、ウェーハ全体が反ってしまい、均一な厚さで H V P E 窒化物半導体結晶が成長しにくい傾向となりがちとなる。

本発明において、窒化物半導体結晶 1 6 および／または 1 7 を成長させる際、窒化物半導体に n 型不純物をドープすることが好ましく、またこの n 型不純物の濃度が各結晶 1 6 または 1 7 のそれぞれにおいて勾配を持つように n 型不純物をドープすることがさらに好ましい。濃度勾配は、連続的であっても、ステップ状であってもよい。特に好ましくは、結晶 1 6 および 1 7 のそれぞれにおいて、n 型不純物の濃度勾配は、異種基板 1 1 から離れるに従って n 型不純物濃度が小さくなるように付されていることが望ましい。いいかえると、結晶 1 6 内では、n 型不純物は、異種基板 1 1 に近いほど高濃度にドープされ、同様に結晶 1 7 内では、n 型不純物は、異種基板に近いほど高濃度にドープされることが好ましい。このように各結晶において成長面（正面）に接近するに従って n 型不純物濃度が小さくなるようにしてあれば、後に素子構造を作製した後、n 側電極を設ける際に、例えば異種基板

1 1 、下地層 1 2 、選択成長マスク 1 3 を除去し、窒化物半導体基板 1 6 を露出させるか、さらに窒化物半導体結晶基板 1 6 をも除去して窒化物半導体基板 1 7 を露出させた場合に、高濃度に n 型不純物をドープした窒化物半導体結晶 1 6 、 1 7 の表面領域が裏面側に露出し得る。従って、この露出面を n 側電極形成面として利用することによって、当該素子の  $V_f$  を低下させ、出力を向上させることができる。また、窒化物半導体結晶基板上に成長させた素子構造側からエッティングして、エッティング面に電極を設けても、 n 型不純物を高濃度にドープした窒化物半導体結晶 1 6 または 1 7 を n 電極形成層とすることができます。

本発明において、窒化物半導体結晶にドープする n 型不純物としては、 Si 、 Ge 、 Sn 、 S などの 4 族元素、好ましくは Si および／または Sn を用いることができる。これら n 型不純物はそれらの水素化物もしくはガス状有機金属化合物として窒化物半導体成長中にドープすることができる。 n 型不純物は、  $5 \times 10^{16} / \text{cm}^3 \sim 5 \times 10^{21} / \text{cm}^3$  の範囲でドープすることが望ましい。  $5 \times 10^{16} / \text{cm}^3$  よりも少ないと、窒化物半導体結晶 1 6 または 1 7 のキャリア濃度が不十分となるので、抵抗率が高くなる傾向にある。また、 n 型不純物濃度が  $5 \times 10^{21} / \text{cm}^3$  よりも多いと、不純物濃度が高すぎるために、結晶性が悪くなり、結晶欠陥が増大する傾向にある。 n 型不純物は、  $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  の範囲内でドープすることが特に好ましい。

なお、本発明において、 MOVPE から HVPE への切り

替えは、M O V P E により窒化物半導体結晶15が合体して一体的な結晶16を形成する前（例えば、図1Bの状態）でも行うことができる。すなわち、M O V P E により窒化物半導体結晶15がマスク13の上に横方向に成長しているが隣する窒化物半導体結晶15同士が合体する前に、H V P E 窒化物半導体結晶17の成長を開始させることができる。

図5Aに示すように窒化物半導体結晶16および17を成長させた後、後に説明するように、図5Aに示す構造をそのまま素子基板として利用し、その上に所望の窒化物半導体素子構造を形成することができる。あるいは、図5Aの構造に対し、少なくとも異種基板11、下地層12および選択成長マスク13a～13eまでを異種基板11の主面に垂直な方向に異種基板11の裏面から研磨除去することによって、窒化物半導体結晶16と窒化物半導体結晶17からなる2層構造の窒化物半導体基板が得られる。さらに窒化物半導体結晶16までも除去すると、図5Bに示すようにH V P E 窒化物半導体結晶17からなるフリーの窒化物半導体結晶基板が得られる。このH V P E 窒化物半導体基板は、上の説明からもわかるように、表面領域の結晶欠陥が $1 \times 10^5 / \text{cm}^2$ 以下であることにより特徴付けられる。このH V P E 窒化物半導体基板は、さらに、n型不純物がドープされていること、このn型不純物が窒化物半導体基板内で濃度勾配を有すること、その主面（成長終端面）に接近するに従って（すなわち、異種基板11から離れるにつれ）n型不純物濃度が小さくなることのうちのいずれか1つまたは2つ以上の特徴を有し得

る。別の観点からすると、このように得られた基板は、第1および第2の正面を有し、n型不純物がドープされており、そのn型不純物は当該基板内で濃度勾配を有するということによって特徴付けることができる。

なお、本発明において、実質部の窒化物半導体結晶（例えば、窒化物半導体結晶16等、マスク上で横方向にまで成長させる結晶）を成長させる前に、まず最初に窒化物半導体からなるバッファ層を成長させることができる。このバッファ層は、AlN、GaN、AlGaN、InGaN等の窒化物半導体からなり得、下地層12と同様に、900°C未満の低温で、厚さ数十オングストローム～数百オングストロームで成長できる。この低温バッファ層を成長させてから実質部の窒化物半導体結晶を成長させることも本発明の範囲に属する。このバッファ層は異種基板と後に成長される窒化物半導体との格子不整合を緩和するために形成されるが、窒化物半導体の成長方法、基板の種類等によっては省略することも可能である。

次に、結晶欠陥のより少ない窒化物半導体結晶を作製するための第2の手法について図6A～図6Cを参照して説明する。まず、図6Aに示すように、上に詳しく述べた本発明の第1または第2のアスペクトに従って成長させた窒化物半導体結晶16の表面を必要により研磨してフラットな面を提供させた後、窒化物半導体結晶16の表面上に、窒化物半導体結晶16の表面を部分的に露出させる複数の窓を有する第2の選択成長マスク113を形成する。第1の選択成長マス

ク 1 3 についての記述（材料、形状、幅、厚さ、窓の形状、幅、異種基板との関係等）は、この第 2 の選択成長マスク 1 1 3 についても、別段の指摘がない限り、等しく適用される。

第 2 の選択成長マスク 1 1 3 は、通常、第 1 の選択成長マスク 1 3 の形成位置とずれた位置に形成される。すなわち、支持体 1 0 と窒化物半導体結晶 1 6 との界面から発生し、第 1 の選択成長マスク 1 3 の窓 1 4 a ~ 1 4 f から伸びた結晶欠陥が表面に現れていることがあり得る窒化物半導体結晶 1 6 の部分を覆うように第 2 の選択成長マスク 1 1 3 を形成して、窒化物半導体結晶 1 6 の表面を選択的に露出させる。より具体的には、図 6 A には、選択成長マスク 1 1 3 は、第 1 の選択成長マスク 1 3 と同様に、個別ストライプ 1 1 3 a ~ 1 1 3 f からなり、各ストライプは、選択成長マスク 1 3 の窓 1 4 a ~ 1 4 f に対応する、窒化物半導体結晶 1 6 の表面領域を覆うように位置しており、窓 1 1 4 a ~ 1 1 4 e は、第 1 のストライプマスク 1 3 a ~ 1 3 e のほぼ中央領域に対応する領域に位置している。このように第 2 の選択成長マスク 1 1 3 を、第 1 の選択成長マスク 1 3 の窓 1 4 に対応する位置に形成することにより結晶 1 6 の結晶欠陥の貫通を第 2 の選択成長マスク 1 1 3 で止めることができる。

好ましくは第 2 の選択成長マスク 1 1 3 （で覆われた窒化物半導体結晶 1 6 の部分）の合計表面積を第 1 の選択成長マスク 1 3 の窓 1 4 a ~ 1 4 f （から露出した窒化物半導体 1 6 の部分）の合計表面積よりも大きくする。具体的には、選択成長マスク 1 1 3 の形状をドット、ストライプ等で形成し

た場合には、単位ドットの表面積、単位ストライプ幅を窓よりも大きくする。これにより、より一層欠陥の少ない窒化物半導体を結晶 1 6 の上に成長させることができる。

次に、窒化物半導体結晶 1 6 を成長させる場合と同様の手法により、窒化物半導体結晶 1 6 と同種の窒化物半導体結晶（好ましくは、アンドープもしくは n 型不純物ドープ GaN）を成長させると、図 6 B に示すように、図 1 B を参照して結晶 1 5 について説明したと同様に窒化物半導体結晶 1 1 5 が成長し、最終的に第 2 の選択成長マスク 1 1 3 上で相隣る窒化物半導体結晶 1 1 5 同士がつながり合体した一体の窒化物半導体結晶 1 1 6 が得られる。この場合、第 1 の窒化物半導体結晶 1 6 の上に成長させる第 2 の窒化物半導体結晶 1 1 5 は、同種の窒化物半導体であり、しかも結晶欠陥の少ない第 1 の窒化物半導体結晶 1 6 の上に成長させていているので、格子不整合による結晶欠陥が発生しにくくともに、転移する結晶欠陥も少なくなり、かくして結晶性に優れた第 2 の窒化物半導体結晶 1 1 6 が得られる。この第 2 の窒化物半導体結晶 1 1 6 を素子構造用の成長基板に用いることにより、非常に結晶性に優れた窒化物半導体素子を実現できる。いうまでもなく、窒化物半導体 1 1 6 にも、窒化物半導体 1 6 または 1 7（図 1 C、図 5 A 参照）の場合と同様にして n 型不純物をドープすることができる。

なお、図 6 A～図 6 C に関して説明した第 2 の選択成長マスクの形成とそれに引き続く窒化物半導体結晶の成長は、繰り返し行うことができる。即ち、格子欠陥の表出している窒

化物半導体結晶の部分がもしあれば、その部分に、さらに新たなマスクを形成し、そのマスクの上に、新たな窒化物半導体を成長させることができる。

次に、本発明の第3のアスペクトに係る窒化物半導体の成長方法の原理を説明する。本発明の第3のアスペクトは、本発明の支持体上に、窒化物半導体を成長させた後、この窒化物半導体をいわば種結晶として新たな窒化物半導体をその縦方向の成長を抑えて実質的に横方向のみに成長させ、続いて、これを縦及び横方向に成長させることにより特徴付けられる窒化物半導体の成長方法である。本発明において、窒化物半導体の縦方向の成長を抑えるとは、少なくとも窒化物半導体の成長が縦に進行しないようにすることであり、また横方向に成長させることは、初めに成長させた窒化物半導体の縦方向の面を露出させて、この露出面のみから上記新たな窒化物半導体を成長させることによって達成し得る。このように成長方向が制御された窒化物半導体は、縦方向から横方向に成長を始め、成長を続けていくと横の成長に加えて再び縦方向にも成長をはじめる。こうして、結晶欠陥の一層低減された窒化物半導体結晶を得ることができる。

このように窒化物半導体の成長方向を制御して行う本発明の第3のアスペクトに関連する窒化物半導体の成長方法の特に好ましい態様を、以下、図7A～図7Dを参照してより具体的に説明する。

図7Aに示すように、下地層12を形成したまたは形成しない異種基板11からなる支持体10の上に、窒化物半導体層

7 1 を望ましくは支持体 1 0 のほぼ全面にわたって形成する。支持体 1 0 は、異種基板 1 1 および下地層 1 2 を含めて、すでに十分に説明した通りのものである。

窒化物半導体層 7 1 は、不純物をドープしていない（アンドープ）窒化ガリウム（GaN）、あるいは上に述べたn型不純物をドープしたGaNで形成することが特に好ましい。窒化物半導体層 7 1 は、高温で、具体的には 900°C ~ 1100°C、好ましくは 950°C ないし 1050°C の温度で支持体 1 0 上に成長させることができる。窒化物半導体層 7 1 は、後に詳述する成長制御マスク形成後に凹部（これについても以下詳述する）の側面から露出する部分の厚さには特に制限はない。しかしながら、窒化物半導体層 7 1 は、100 オンゲストローム以上、好ましくは約 1 ~ 約 10 μm、より好ましくは約 1 ~ 約 5 μm の厚さが凹部の側面から露出するよう形成することが望ましい。

次に、図 7 B に示すように、支持体 1 0 上に形成された窒化物半導体層 7 1 に複数の凹部（図 7 B には、6 つの凹部 7 2 a ~ 7 2 f が見られる。以下複数の凹部を総称して単に凹部 7 2 ということがある）を形成して各凹部 7 2 の側面において第 1 の窒化物半導体層 7 1 を選択的に露出させる。しかる後、窒化物半導体層 7 1 の上表面上および凹部 7 2 a ~ 7 2 f の底面上にそれぞれ、符号 7 3 a ~ 7 3 g で示される第 1 の成長制御マスクおよび符号 7 4 a ~ 7 4 f で示される第 2 のマスクを形成する。第 1 の成長制御マスク 7 3 a ~ 7 3 g を総称して単に第 1 の成長制御マスクまたはマスク 7 3 と

いうことがあり、第2の成長制御マスク74a～74fを総称して単に第2の成長制御マスクまたはマスク74ということがある。第1および第2の成長制御マスク73および74は、第1および第2のアスペクト等に関して上に説明した選択成長マスクと同様の材料で類似の手法により形成することができる。

複数の凹部72a～72fは、その側面において窒化物半導体層71をそれぞれ選択的に露出させるものであれば、いかなる形状のものでもよく、例えば、個別円筒状、角筒状もしくは溝状で形成することができる。各凹部72の底面は、支持体10の上表面と実質的に平行な面を構成することが好ましい。

窒化物半導体層71に形成される各凹部72は、窒化物半導体層71の途中まで、または支持体10の表面に達する深さで、場合によっては支持体10内部に至る深さまで、形成することができる。凹部72の深さは、窒化物半導体層71の厚さや、第2の成長制御マスク74の厚さ等にも左右されるものであるが、要するに、凹部72の底面に形成される第2の成長制御マスク74が異種基板11を露出させることなく、かつ凹部72の側面から露出した窒化物半導体層71の面から横方向に成長する新たな窒化物半導体の成長を阻害しないように十分な厚さに第2の成長制御マスク74が形成され得ればよい。各凹部72は、異種基板11を露出させない深さに形成することが望ましく、窒化物半導体層71の厚さ方向途中までの深さに形成することが特に好ましい。凹部7

2がその底面で異種基板11を露出させる深さまで形成されると、第2の成長制御マスク74の形成時に、凹部72の底面のコーナー付近に第2の成長制御マスク74が形成にくく、そのように第2の成長制御マスク74が十分に異種基板11の表面を覆ってない場合には、異種基板11から新たな窒化物半導体が成長し、そこから結晶欠陥が発生する可能性がある。凹部72の深さは異なっていてもよいが、凹部72は、通常、同じ深さに形成される。

凹部72を設けるためには、窒化物半導体層71を部分的に取り除くことができるいずれもの方法を使用することができ、例えばエッティング、ダイシング等が含まれる。ダイシングによれば、断面矩形の平行溝からなる凹部72や格子状の溝からなる凹部72を形成しやすい。

エッティングにより窒化物半導体層71に選択的に凹部72を形成する場合は、フォトリソグラフィー技術における種々の形状のマスクパターンを用いて、ストライプ状、格子状等のフォトマスクを作製し、レジストパターンを窒化物半導体層71に形成してエッティングすることにより形成できる。窒化物半導体層71をエッティングする方法には、ウエットエッティング、ドライエッティング等の方法があり、平滑な面を形成するには、好ましくはドライエッティングを用いる。ドライエッティングには、例えば反応性イオンエッティング（R I E）、反応性イオンビームエッティング（R I B E）、電子サイクロトロンエッティング（E C R）、イオンビームエッティング（I B E）等が含まれ、いずれもエッティングガスを適宜選択する

ことにより、窒化物半導体をエッチングして所望の凹部 7 2 を形成できる。例えば、本出願人が先に出願した特開平 8-17803 号公報記載の窒化物半導体の具体的なエッチング手段を用いることができる。

また、エッチングによって凹部 7 2 を形成する場合、形成された凹部 7 2 の側面は、図 7 B に示すように異種基板に対してほぼ垂直であっても、あるいは順メサ形状や逆メサ形状であってもよい。

また、第 1 のマスク 7 3 および第 2 のマスク 7 4 は、凹部 7 2 の形成がエッチングによる場合と、ダイシングによる場合とで、形成のされ方が多少異なり得る。

エッチングで凹部 7 2 を形成する場合、第 1 の窒化物半導体層 7 1 上にマスク材料の層を形成した後、その上にレジスト膜を形成し所定のパターンを転写し、露光、現像して第 1 のマスク 7 3 を形成した後、第 1 の窒化物半導体層 7 1 をエッチングすることで凹部 7 2 を形成することができる。続いて、第 1 のマスク 7 3 を有し、凹部 7 2 を形成した窒化物半導体層 7 1 に対して、つまりマスク 7 3 及び凹部 7 2 の底面、側面等にさらに成長制御マスク材料層を形成し、例えば  $\text{CF}_4$  と  $\text{O}_2$  ガスによるドライエッチングにより、凹部 7 2 の側面上のマスク材料層を選択的にエッチングし、第 2 のマスク 7 4 を形成する。このように形成すると、例えば図 7 B では、第 1 のマスク 7 3 は単一層として図示されているが、実は、第 1 のマスク 7 3 上にさらにマスク材料層が形成された 2 層構造となっている。もちろん、第 2 のマスク 7 4 を形成する

前に、第1のマスク73を取り除いてから、同様の手法により、第1のマスク73の形成されていた部分と凹部72の底面とに第1および第2のマスク73および74をそれぞれ形成してもよい。

ダイシングにより凹部72を形成する場合、ダイシングソーで窒化物半導体層71を上面から除去して凹部72を形成した後、上に述べたように凹部72内を含み窒化物半導体層71全面に成長制御マスク材料層を形成し、CF<sub>4</sub>とO<sub>2</sub>ガスによるドライエッチングにより凹部72の側面部分の成長制御マスク材料層のみエッチングすることにより第1および第2の成長制御マスク73および74を同時に形成することができる。

厚さに関して述べると、第1の成長制御マスク73および第2の成長制御マスク74とも、以後詳述する窒化物半導体結晶の成長を阻害しない厚さを有すれば、互いに異なる厚さに形成されていてもよい。例えば、第2の成長制御マスク74は、特に異種基板11上に下地層12を形成しない場合には、凹部72の底面に異種基板11を露出させないように十分に厚く、好ましくは、これに加えて、熱の影響でその中にピンホールが発生しない程度に十分な厚さに、形成されることが好ましいが、但し、凹部側面に露出する窒化物半導体層71部分からの窒化物半導体結晶の成長を阻害するほど厚くではないことはもちろんである。ピンホールが第2のマスク74に発生すると、ピンホールから窒化物半導体が縦方向に成長する恐れがあり、結晶欠陥の発生の原因となると考

えられる。また、例えば、第1の成長制御マスク73は、比較的薄く形成された方が、窒化物半導体が越える障壁高さ(第1の成長制御マスク73の厚さ)が低くなるのでそれを越えて当該マスク73上で横方向に成長しやすくなるであろう。このような成長制御マスクの形成は当業者には明らかであろう。そうするには、例えば、マスクの形成を2回に分けて行うことができる。

ところで、第1の成長制御マスク73は、異種基板11に対し、先に述べた選択成長マスクが異種基板11に対する関係と同様の関係を有することが好ましい。従って、<異種基板と選択成長マスクの関係>という見出しの下で説明した事項は、第1の成長制御マスク73に対して等しく適用される。すなわち、第1の成長制御マスク73は、断面が実質的に矩形の複数の個別ストライプにより構成されることが好ましい。その場合、各個別ストライプは、サファイアC面上にサファイアA面に対して垂直方向に互いに平行に延びるように形成されるか、サファイアA面上にサファイアR面に対して垂直方向に互いに平行に延びるように形成されるか、またはスピネル(111)面上にスピネル(110)面に対して垂直方向に互いに平行に延びるように形成されることが好ましい。従って、各凹部72は、そのようなストライプ状成長制御マスク73と同じ方向に延びる複数の個別の溝からなり、相隣る溝の間に規定される壁の頂面のそれぞれは、各ストライプ状成長制御マスク73の平面形状と同じ平面形状を有することが好ましい。

複数のストライプ状成長制御マスク 7 3 は、それぞれ、好ましくは 1 ないし  $20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $10 \sim 20 \mu\text{m}$  の幅（第 1 の選択成長マスクの幅  $W_s$  に相当）を有することが望ましく、その間隔は、好ましくは、1 ないし  $20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $2 \sim 5 \mu\text{m}$  であることが望ましい。

このように凹部 7 2、第 1 および第 2 の成長制御マスク 7 3 および 7 4 を形成した後、図 7 C に示すように、第 1 および第 2 のアスペクトに関する説明した気相成長法により、窒化物半導体層 7 1 の露出側面から窒化物半導体 7 5 を成長させる。

図 7 B を参照して説明したように、窒化物半導体層 7 1 は、その中に形成された凹部 7 2 の側面を除き、その上表面（すなわち、凹部間の壁の頂面）および凹部 7 2 の底面が成長制御マスク 7 3 および 7 4 により覆われ、窒化物半導体層 7 1 は、凹部 7 2 の側面においてのみ露出しているので、気相成長する窒化物半導体は、窒化物半導体層 7 1 のこの選択的な露出面のみから成長する。すなわち、窒化物半導体 7 5 は、まず、当該窒化物半導体層 7 1 の露出側面から横方向に成長し始める。そして、窒化物半導体 7 5 は、成長を続けるうちに、横方向の成長に加えて、縦方向にも成長し始めるようになり、凹部 7 2 の上面に達すると、凹部両側に第 1 の成長制御マスク 7 3 上を左右横方向に成長し、相隣る窒化物半導体結晶 7 5 同士は、第 1 のアスペクトおよび第 2 のアスペクトに関する説明したように、互いに合体して図 7 D に示すように一体の窒化物半導体結晶 7 6 となる。このように成長初期

に成長方向を制御された窒化物半導体結晶 7 3 は、厚く成長させても、結晶欠陥の極めて少ない非常に良好な結晶性を有する。

成長させるべき窒化物半導体結晶 7 5 は、窒化物半導体層 7 1 と同種の窒化物半導体であることが好ましく、アンドープもしくは n 型不純物ドープ G a N であることが特に好ましい。窒化物半導体結晶 7 6 の成長中に n 型不純物をドープする場合、先に説明したように、その濃度に勾配を設けることができる。

ところで、第 3 のアスペクトにおいて、第 2 の成長制御マスク 7 4 は、これを形成した方が好ましいが、これを形成しないときにも、結晶性の優れた窒化物半導体結晶を成長させることができる。この場合には、第 1 の成長制御マスク 7 3 および凹部 7 2 については、第 1 および第 2 のアスペクトに関する説明した第 1 の選択成長マスク 1 3 および第 1 の窓 1 4 を第 1 の成長制御マスク 7 3 および凹部 7 2 と読み替えて、第 1 および第 2 のアスペクトに関する説明した第 1 の選択成長マスク 1 3 および第 1 の窓 1 4 についての記述を第 1 の成長制御マスク 7 3 および凹部 7 2 に等しく適用することができる。なお、この場合、凹部 7 2 は、支持体 1 0 の表面を露出させない深さを有すべきである。この場合凹部は、5 0 0 オングストローム～5  $\mu$  m の深さを有することが特に好ましい。

以上の説明からわかるように、本発明の方法により成長された窒化物半導体結晶 1 6 、 1 7 、 1 1 6 および 7 6 (以下、

これら結晶基板を総称して基板 1000 ということがある) は、欠陥が非常に少なく、その上に所定の窒化物半導体素子構造を支持するため基板として有用である。

本発明の窒化物半導体基板は、特に第 1 ~ 第 3 のアスペクトに係る方法により成長された窒化物半導体基板は、第 1 の主面と第 2 の主面とを有し、第 1 の主面 (すなわち、素子構造を支持する面あるいは成長終端面) に近い領域は結晶欠陥が相対的に少なく、第 2 の主面に近い領域は結晶欠陥が相対的に多い、と記述することができる。第 2 の主面は、第 1 の主面よりも異種基板 11 に近い主面を指す。この窒化物半導体基板に  $n$  型不純物がドープされていると、 $n$  型不純物は、結晶欠陥の多い領域に集中する傾向にあるので、第 2 の主面近傍の表面領域は、 $n^+$  領域を構成し得る。従って、窒化物半導体素子の  $n$  側電極をその領域に設けることにより、当該素子の閾値や順方向電圧を低下させることができる。

また、本発明の窒化物半導体基板を該第 1 の主面から見たとき、結晶欠陥が相対的に少ない領域 (第 1 の領域) と結晶欠陥が相対的に多い領域 (第 2 の領域) が偏在している、と記述することができる。該第 1 の領域は、マスク 13、73 に対応する領域であり、該第 2 の領域は、窓 14、凹部 72 に対応する領域である。

本発明の窒化物半導体素子は、本発明の窒化物半導体基板によりその素子構造が支持されている。この場合、本発明の窒化物半導体基板は、支持体 10、マスク (13、113、73、74 等) を除去して、フリーの状態で素子構造を支持

していてもよいし、支持体 10、マスクを備えたままの状態で素子構造を支持していてもよい。また、本発明の窒化物半導体は、予めフリーの状態とされてからその上に素子構造を形成することができるし、あるいは、支持体 10、マスクを備えたままの状態でその上に素子構造を形成した後、支持体 10、マスクを除去してフリーとすることができます。

本発明のフリーの窒化物半導体基板は、70  $\mu$  m以上、好ましくは100  $\mu$  m以上、より好ましくは300  $\mu$  m以上の厚さを有することが好ましい。70  $\mu$  m以上の厚さを有すれば、当該窒化物半導体基板は、割れにくくなり、またハンドリングも容易となる。厚さの上限に特に制限はないが、1 m以下であることが好ましい。

また、異種基板を備えた状態の本発明の窒化物半導体基板は、1～50  $\mu$  mの厚さを有することが好ましい。厚さがこの範囲内にあると、異種基板 11 との熱膨張係数の差により、ウエーハ全体が反ることが少なくなる。

本発明の窒化物半導体基板により支持される素子構造は、所定の素子機能を示すものであれば、特に制限されず、LED 素子構造、LD 素子構造等を含むが、これに限定されるものではない。本発明の素子構造は、少なくとも n 型または p 型の窒化物半導体含むことができる。例えば、n 型窒化物半導体層として、超格子構造の n 型窒化物半導体層を有し、この超格子構造の n 型層に n 側電極を形成することのできる n 型窒化物半導体が形成されているもの等を例示することができる。例えば、本発明の LED 素子および LD 素子は、活性

層とその両側に設けられた2つのクラッド層を基本的に有する。

また、窒化物半導体素子素子を形成するその他の構成は、例えば電極、素子の形状等いずれのもの好適な電極、形状を使用することができる。

本発明において、p側およびn側は、例えば活性層に対して反対側を意味し、p側とは、p型不純物をドープし得る窒化物半導体層を含む側であり、n側は、n型不純物をドープし得る窒化物半導体層を含む側である。

図8Aは、本発明の窒化物半導体基板1000の上に設けられたLED素子構造を示す概略断面図であり、図8Bは、その平面図である。図8Bからわかるように、このLED素子は、全体的にほぼ直方体である。

図8Aに示すように、窒化物半導体基板1000の上には、Siのようなn型不純物をドープした窒化物半導体例えばn型GaNで作られたn側バッファ層81が形成されている。このバッファ層81は、通常900°C以上の高温で成長された窒化物半導体結晶であり、この高温バッファ層81は、基板とその上に成長される窒化物半導体との格子不整合を緩和するために低温で成長させる低温バッファ層（例えば、図1A～図1Cにおけるバッファ層12）とは区別され、n型クラッド層として作用するものである。LED素子を作製する場合、このバッファ層81は、20オングストローム以上の厚さに形成することが望ましい。このバッファ層81は、互いに組成が異なる第1および第2の窒化物半導体薄層を交互

に積層して構成される歪超格子構造とすることが好ましい。超格子構造のバッファ層は、キャリア閉じ込め層として結晶性に優れた n 側クラッド層を提供し得る。そのような超格子構造のバッファ層は、例えば、n 型不純物をドープしたアルミニウム含有窒化物半導体特に AlGaN 薄層と不純物をドープしない GaN 層とを交互に積層することによって形成することができる。なお、超格子構造のバッファ層は、50 オングストローム以上の厚さを有することが望ましい。

バッファ層 81 の上には、活性層 82 が形成されている。活性層 82 は、InGaN よりなる井戸層を含む量子井戸構造とすることが特に好ましい。量子井戸構造には、単一量子井戸 (SQW) 構造および多重量子井戸 (MQW) 構造の双方が含まれる。多重量子井戸構造が好ましい。多重量子井戸構造の活性層は、例えば、組成の異なる第 1 および第 2 の InGaN 薄層を交互に積層するか、InGaN 薄層と GaN 薄層とを交互に積層することによって形成することができる。活性層 82 が量子井戸構造を取る場合、井戸層および障壁層のいずれか一方または双方に n 型または p 型不純物をドープすることができるし、不純物をドープしないこともできる。活性層 82 が量子井戸構造を取らない場合には、当該活性層には、n 型および／または p 型不純物がドープされる。

活性層 82 の上には、p 型不純物例えば Mg をドープした p 型窒化物半導体で作られた p 側クラッド層 83 が形成されている。p 側クラッド層 83 は、アルミニウムを含む窒化物半導体、特に AlGaN で形成することが好ましい。

p 側クラッド層 8 3 の上には、p 型不純物例えばMg をドープした p 型窒化物半導体で作られた p 側コンタクト層 8 4 が形成されている。この p 側コンタクト層 8 4 は、p 型GaN で形成することが特に好ましい。

p 側コンタクト層のほぼ全面には、透光性の p 電極 8 5 が設けられ、そのほぼ中央部には円盤状のボンディングパッド 8 6 が設けられている。

図 8 A に示されるように、p 側コンタクト層 8 4 、p 側クラッド層 8 3 、活性層 8 2 およびバッファ層 8 1 は、それらの側面が露出するようにエッチングされており、このエッチングは基板 1000 の表面内に至るまで進行して、「切りしろ」が設けられている。このようにエッチングして切りしろを設けることにより、後にチップを個々に切断するときに p - n 接合面に与える衝撃が少なくなり、より信頼性の高い個々の LED 素子が得られるとともに、歩留まりも向上する。また、この「切りしろ」は第 1 の選択成長マスク 13 の窓部 14 に対応する部分に形成することが好ましい。さらに、この「切りしろ」を設けることにより後にサファイア基板、第 1 の選択成長マスク等を除去した際、結晶欠陥の多い領域と、少ない領域とを示すチップ切断位置を明確に判別することができる。

上に述べたように窒化物半導体基板 1000 に n 型不純物をドープすることにより、基板 1000 の裏面全体に n 側電極 8 7 を設けることができる。

図 9 は、本発明の窒化物半導体基板が下地層 10 により支

持されている状態のまままである以外は、図 8 A および図 8 B に示す LED 素子と類似の構造の LED 素子の断面を概略的に示している。図 9 に示す LED 素子において、p 側コンタクト層 8 4、p 側クラッド層 8 3 および活性層 8 5 は、それらの側面が露出するようにエッチングされており、このエッチングは n 側クラッド層 8 1 にも及び、部分的に n 側クラッド層 8 1 を残している。この残された n 側クラッド層 8 1 の表面に n 側電極 8 7 が設けられている。

図 10 は、本発明の窒化物半導体基板 1000 の上に設けられたレーザダイオード (LD) 構造を示す概略断面図である。

窒化物半導体基板 1000 の上には、窒化物半導体から作られたバッファ層 111 が形成されている。このバッファ層 211 は、900 °C 以上の高温で成長させる窒化物半導体単結晶層であり、基板とその上に成長される窒化物半導体との間の格子不整合を緩和するための低温で成長させる低温バッファ層 (例えば、図 1 A ~ 図 1 C におけるバッファ層 12) とは区別される。LD 素子を作製する場合、このバッファ層 211 は、100 オングストローム以下、さらに好ましくは 70 オングストローム以下、最も好ましくは 50 オングストローム以下の厚さを有し、互いに組成が異なる第 1 および第 2 の窒化物半導体薄層を交互に積層してなる歪超格子構造とすることが好ましい。歪超格子構造とすると、結晶性が向上するため、高出力の LD 素子が実現できる。なお、このバッファ層 211 は、省略することができる。

バッファ層 211 の上には、窒化物半導体で作られたクラック防止層 212 が形成されている。このクラック防止層 212 は、インジウムを含む n 型の窒化物半導体、好ましくは  $In_xGa_{1-x}N$  で形成すると、後に形成し得るアルミニウムを含む窒化物半導体層中にクラックが入るのをより効果的に防止することができる。クラック防止層 212 は、最も好ましくは、 $In_xGa_{1-x}N$  ( $0 < x < 0.5$ ) で形成される。

クラック防止層 212 は、100 オングストローム以上、0.5  $\mu m$  以下の厚さに形成することが好ましい。100 オングストロームよりも薄いと、クラック防止として作用しにくく、0.5  $\mu m$  よりも厚いと、結晶自体が黒変する傾向にある。なお、このクラック防止層 212 は省略することもできる。

クラック防止層 212 の上には、n 型窒化物半導体で作られた n-側クラッド層 213 が形成されている。この n 側クラッド層 213 は、キャリア閉じ込め層と光閉じ込め層の双方として作用する。この n 側クラッド層 213 は、バンドギャップエネルギーが互いに異なる第 1 および第 2 の窒化物半導体層を順次積層させた超格子構造のものであることが好ましい。そのような超格子構造は、アルミニウムを含む窒化物半導体、より好ましくは  $Al_xGa_{1-x}N$  を含むことが望ましい。この場合、第 1 の層および第 2 の層のいずれか一方の層に不純物を多くドープするいわゆる変調ドープを行うことにより、LD 素子の閾値を低下させることができる。例えば、そのような超格子構造の n 側クラッド層 213 は、n 型不純物例えば Si をドープした  $Al_xGa_{1-x}N$  薄層とアンドープの  $GaN$  薄

層とを交互に積層して形成することができる。超格子構造は、クラックのない結晶性の良いキャリア閉じ込め層を提供し得る。n側クラッド層213の厚さは、好ましくは100オングストローム以上、2μm以下、さらに好ましくは500オングストローム以上、1μm以下であることが望ましい。

n側クラッド層213の上には、窒化物半導体で作られたn側光ガイド層214が形成されている。このn側光ガイド層214は、以下述べる活性層215からの光のガイド層として作用し、GaNまたはInGaNで作られることが好ましい。このn側光ガイド層214は、好ましくは100オングストロームないし5μm、さらに好ましくは200オングストローム～1μmの厚さに形成される。n側光ガイド層214は、通常は、Si、Ge等のn型不純物をドープしてn型の導電型とするが、そのような不純物をドープしなくてもよい。このn側光ガイド層214は、超格子構造のものであり得る。このような超格子構造のn側光ガイド層214は、例えば、第1の窒化物半導体例えばGaNからなる第1の層と、第1の窒化物半導体とは異なる第2の窒化物半導体InGaNからなる第2の層を交互に積層することによって形成することができる。その場合には第1の層および第2の層の少なくとも一方にn型不純物をドープしてもよいし、またドープしなくてもよい。

本発明において、バンドギャップエネルギーの大小は、超格子構造にあっては、バンドギャップエネルギーの大きい層を基準とし、量子井戸構造の活性層にあっては井戸層を基準

とする。

n 側光ガイド層 214 の上には、窒化物半導体で構成される活性層 215 が形成されている。この活性層 215 は、インジウムを含む窒化物半導体（好ましくは InGaN または InAlN）からなる井戸層を有する量子井戸構造とすることが特に好ましい。このような量子井戸構造は、単一量子井戸（SQW）構造であっても、井戸層と障壁層を含む多重量子井戸（MQW）構造であってもよい。多重量子井戸構造が好ましい。例えば、多重量子井戸構造は、組成の異なる InGaN 窒化物半導体を交互に積層することにより構成することができるし、GaN と InGaN とを交互に積層することによっても構成することができる。量子井戸構造の活性層は、井戸層および／または障壁層に不純物をドープすることができ、あるいは不純物をドープしなくてもよい。アンドープ量子井戸構造の活性層がより好ましい。この場合、井戸層として、InGaN に代えて InAlN を用いることもできる。

活性層 215 の上には、バンドギャップエネルギーが後に説明する p 側光ガイド層 217 よりも大きく、かつ活性層 215（量子井戸構造においては、井戸層）よりも大きい p 側キャップ層 216 が形成されている。p 側キャップ層 216 は、0.1 μm 以下、さらに好ましくは 500 オングストローム以下、最も好ましくは 300 オングストローム以下の厚さに形成することが望ましい。p 側キャップ層 216 の厚さが 0.1 μm より大きいと、p 側キャップ層 216 中にクラ

ックが入りやすくなり、結晶性の良い窒化物半導体層としてp側キャップ層216が成長しにくい傾向となる。このp側キャップ層216は、アルミニウムを含む窒化物半導体、特にAlGaNで作られることが好ましい。その場合、Alの組成比が大きいAlGaNほど、p側キャップ層216を薄く形成すると、LD素子はレーザー発振しやすくなる。例えば、y値が0.2以上のAl<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>Nでp側キャップ層216を形成する場合には、p側キャップ層216の厚さは500オングストローム以下に調整することが特に好ましい。p側キャップ層216の厚さの下限は特に制限されないが、p側キャップ層216は、10オングストローム以上の厚さに形成することが望ましい。p側キャップ層216はp型不純物をドープしてp型としてもよいが、厚さが薄いため、n型不純物をドープしてキャリアが補償されたi型、あるいはアンドープとしてもよい。最も好ましくは、p側キャップ層216には、p型不純物をドープする。

p側キャップ層216の上には、バンドギャップエネルギーがp側キャップ層216より小さい窒化物半導体で作られたp側光ガイド層217が形成されている。このp側光ガイド層217は、活性層215からの光のガイド層として作用し、n側光ガイド層214と同じくGaNまたはInGaNで形成することが望ましい。また、このp側光ガイド層217は、以後述べるp側クラッド層218を成長させる際のバッファ層としても作用し得る。p側光ガイド層217は、100オングストローム～5μm、さらに好ましくは200オ

ングストローム～ $1 \mu\text{m}$ の厚さに形成することにより、好ましい光ガイド層として作用し得る。このp側光ガイド層217は、通常は、Mg等のp型不純物をドープしてp導電型とされるが、不純物をドープしなくてもよい。なお、このp型光ガイド層217は、超格子構造のものであり得る。このような超格子構造は、互いにバンドギャップエネルギーの異なる第1および第2の窒化物半導体層を順次積層することによって形成することができる。そのような超格子構造のp側光ガイド層217は、例えばGaNからなる第1の層と、InGaNからなる第2の層とを交互に積層することによって形成することができる。その場合には第1の層および第2の層の少なくとも一方にp型不純物をドープしてもよいし、またドープしなくてもよい。

p側光ガイド層217の上には、窒化物半導体で作られたp側クラッド層218が形成されている。この層218は、n側クラッド層213と同様、キャリア閉じ込め層および光り閉じ込め層として作用する。このp側光ガイド層218は、アルミニウムを含む窒化物半導体、より好ましくはAlGaNを含むことが望ましく、また超格子構造として形成することにより、p側層の抵抗率を低下させるように作用する。このような超格子構造は、互いにバンドギャップエネルギーの異なる第1および第2の窒化物半導体層を順次積層することによって形成することができる。この場合、第1の層および第2の層のいずれか一方の層に不純物を多くドープするいわゆる変調ドープを行うことにより、LD素子の閾値を低下さ

せることができる。例えば、そのような p 側クラッド層 218 は、 p 型不純物例えば Mg をドープした AlGaN からなる第 1 の薄層とアンドープの GaN からなる第 2 の薄層とを交互に積層して形成することができる。 p 側クラッド層 218 は、 100 オングストローム以上、 2 μm 以下、さらに好ましくは 500 オングストローム以上、 1 μm 以下の厚さに形成することが望ましい。

なお、 n 側クラッド層 213 を超格子構造とするよりも、 p 側クラッド層 218 を超格子構造とするほうが、上に述べたように p 側層の抵抗が減少する傾向にあるので、 LD 素子の順方向電圧  $V_f$  を低下させる上で好ましい。

量子構造の活性層 215 を有するダブルヘテロ構造の窒化物半導体素子特に LD 素子にあっては、当該活性層 215 に接して、活性層 215 よりもバンドギャップエネルギーが大きい、厚さ 0.1 μm 以下のアルミニウムを含む窒化物半導体を包含するキャップ層 216 を設け、そのキャップ層 216 よりも活性層 215 から離れた位置に、キャップ層 216 よりもバッドギャップエネルギーが小さい窒化物半導体を包含する p 側光ガイド層 217 を設け、その p 側光ガイド層 217 よりも活性層 215 から離れた位置に、 p 側光ガイド層 217 よりもバンドギャップが大きいアルミニウムを含む窒化物半導体を包含する超格子構造の p 側クラッド層 218 を設けることは非常に好ましい。この場合、 p 側キャップ層 216 はより大きいバンドギャップエネルギーを有するので、 n 側層から注入された電子がこのキャップ層 216 で阻止される。

その結果、電子は活性層 215 をオーバーフローせず、それにより LD 素子のリーク電流が少なくなる。

LD 素子構造は、基本的には、n 側クラッド層 213、n 側光ガイド層 214、活性層 215、p 側光ガイド層 217 および p 側クラッド層 218 により構成される。

さらに、p 電極を取り付けるために、p 側クラッド層 218 の上に、p 型窒化物半導体で作られた p 側コンタクト層 219 が形成されている。この p 側コンタクト層 219 は、p 型不純物をドープした  $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$  ( $0 \leq x, 0 \leq y, x + y \leq 1$ )、特に p 型不純物特に Mg をドープした GaN で形成することが好ましい。p 側コンタクト層 219 は、500 オングストローム以下、さらに好ましくは 400 オングストローム以下、20 オングストローム以上の厚さに形成することが望ましい。

図 10 に示されているように、最上層の p 型コンタクト層 219 と p 型クラッド層 218 の一部とは、ストライプ状にエッチングされて、リッジを形成している。このリッジ頂面の全面には、p 側電極 220 が形成されている。p 側電極 220 は、好ましくは Ni、Pt、Pd、Co、Ni/Au (積層または合金)、Pt/Au (積層または合金)、または Pd/Au (積層または合金) で形成すると、p 側コンタクト層 219 とのより一層好ましいオーミックコンタクトを達成し得る。

p 側電極 220 の頂面を除く p 側クラッド層 218、p 側コンタクト層 219 の露出表面には、好ましくは SiO<sub>2</sub> ま

たは  $ZrO_2$  よりなる絶縁膜 221 が形成され、この絶縁膜 221 を介して p 電極 220 と電気的に接続した p 側パッド電極 222 が形成されている。

さらに、窒化物半導体基板 1000 に上に述べたように n 型不純物をドープすることにより、窒化物半導体基板 1000 の裏面には、そのほぼ全面に、n 側電極 223 が形成されている。n 側電極 223 は、Al、Ti、W、Cu、Zn、Sn、In 等の金属、それらの積層体もしくはそれらの合金により形成すると、n 型層（本例の場合は、基板 1000 の裏面）とのより一層好ましいオーミックコンタクトを達成することができる。n 側電極 223 の上に、ヒートシンク（図示せず）を搭載するためのメタライゼーションとして、好ましくは Au / Sn の 2 層構造の金属薄膜（図示せず）が形成されている。

図 11 は、本発明の窒化物半導体基板 1000 が支持体 10 に支持された状態で LD 素子を支持している以外は、図 10 に示す構造に類似する構造の LD 素子を示す概略斜視図である。図 11 に示す LD 素子においては、リッジ以外の p 側クラッド層 218、p 側光ガイド層 217、キャップ層 216、活性層 215、n 側光ガイド層 214、n 側クラッド層 213 およびクラック防止層 212 がその側面を露出するようにエッチングされ直方体構造を提供し、このエッチングはバッファ層 211 の表面内にも至り、上記直方体構造の両側にバッファ層 211 の表面を露出させている。バッファ層 211 の露出された両表面に n 側電極 223a および 223b

が形成されている（この場合、バッファ層 211 は、n 側コンタクト層としても作用している）。いうまでもなく、絶縁膜 221 は、露出された p 側クラッド層 218、p 側光ガイド層 217、キャップ層 216、活性層 215、n 側光ガイド層 214、n 側クラッド層 213 およびクラック防止層 212 のそれぞれの側面をも覆っている。なお、基板 1000 に n 型不純物をドープした場合には、上記エッチングにより、バッファ層 211 をも完全にエッチングして基板 1000 の表面を露出するようによく、その場合には、n 側電極 223a および 223b は、その露出された基板 1000 の表面に形成することができる。また、n 側電極は、上記直方体構造の一方にのみ設けることもできる。

図 12 は、本発明に係るさらに他の LD 素子の構造を示す。図 12 に示す LD 素子は、絶縁膜 221 が p 側クラッド 218 の露出面上に、p 側コンタクト層 219 の頂面を露出するように厚く形成されており、p 側電極 220 が p 側コンタクト層 219 と接触し、かつこの絶縁膜 221 上に広く形成されている結果、パッド電極 222 を設けていない以外は、図 11 に示す構造の LD 素子と類似の構造を有する。加えて、図 12 の LD 素子では、n 側電極ストライプ 223 は 1 つだけ形成されている。

本発明の窒化物半導体素子構造を構成する窒化物半導体を成長させるためには、MOVPE、HVP E、MBE 等窒化物半導体を好適に成長させるものとして知られているいずれもの好適な方法を用いることができる。好ましい成長方法は、

MOCVD法であり、この方法は、結晶をきれいに成長させることができる。しかし、MOCVD法は時間がかかるため、より厚い窒化物半導体層を形成する場合には、成長に比較的時間のかからない方法で行うことが好ましい。また、使用目的によって種々の窒化物半導体の成長方法を適宜選択し、窒化物半導体の成長を行うことが好ましい。また、窒化物半導体層にn型不純物またはp型不純物をドープする場合には、当該分野でよく知られているように、通常、n型不純物としての4族元素をその有機化合物もしくは水素化物の形態で、p型不純物としての2族元素をその有機化合物の形態で、ドープすることができる。

以下、実施例により本発明を説明する。以下の実施例において、MOVPEは、いずれも、50ないし400 Torrの範囲内の減圧下で行った。

#### 実施例 1

本実施例では、図1A～図1Cが参照される。

まず、C面を正面として有し、A面を構成するORF面を有する直径2インチのサファイア基板11上にストライプ状のフォトマスクを形成し、CVD装置を用いて、各ストライプ幅10μm、ストライプ間隔(窓の幅)6μmの多数のSiO<sub>2</sub>ストライプよりなる選択成長マスク13をそれぞれ0.1μmの厚さに形成した。各ストライプマスクはORF面に対して垂直な方向に互いに平行に延びるように形成した。

選択成長マスク13を形成したサファイア基板11をMOVPE反応容器内にセットし、温度を510°Cに設定して、

キャリアガスとして水素を用い、原料ガスとしてアンモニアとT M Gとを用い、選択成長マスク11を形成した基板11上にGaNよりなる低温バッファ層（図示せず）を約200オングストロームの厚さに成長させた。この低温バッファ層は、窓14内にのみ形成された。

バッファ層を成長させた後、T M Gの流れのみ止め（すなわち、水素キャリアガスとアンモニアを流し続け）、温度を1050°Cまで上昇させた。1050°Cで、原料ガスとしてT M Gおよびアンモニアを用い、ドーパントガスとしてシリカガスを用い、Siを $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ でドープしたGaNからなる窒化物半導体結晶基板16を100μmの厚さに成長させた。

しかる後、GaN結晶基板を成長させたウェーハを反応容器から取り出し、GaN結晶基板16の表面をラッピングして鏡面とした。

#### 比較例1

比較のため、実施例1のサファイア基板上に、選択成長マスク13を形成することなく直接、GaNバッファ層を200オングストロームの厚さに同様にして成長させ、その上にSiを $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ でドープしたGaNを100μmの厚さに同様にして成長させた。

実施例1で得られたGaN結晶と、比較例1で得られたGaN結晶の単位面積当たりの格子欠陥（結晶欠陥）の数を平面TEM観察により測定したところ、実施例1のGaN結晶は、比較例1のものと比べて、格子欠陥の数が1/10以下

であった。

### 実施例 2

本実施例では、図 6 A～図 6 C が参照される。

実施例 1 で得られた G a N 結晶 1 6 の表面に、実施例 1 と同様にして、各ストライプ幅 1 0  $\mu$  m、ストライプ間隔 6  $\mu$  m の多数の S i 3 N 4 ストライプが第 2 の選択成長マスク 1 1 3 をそれぞれ 0. 1  $\mu$  m の厚さに形成した。第 2 の選択成長マスク 1 1 3 の位置は、第 1 の選択成長マスク 1 3 の位置とずらした。より詳しくは、第 2 の選択成長マスク 1 1 3 の各ストライプが第 1 の選択成長マスクの窓 1 4 に対応する位置に位置するように、また第 1 の選択成長マスク 1 3 と平行に延びるように、マスク合わせを行った。

第 2 の選択成長マスク 1 1 3 を形成したウェーハを再び M O V P E 反応容器に戻し、原料ガスとして T M G およびアンモニアを用い、ドーパントガスとしてシランガスを用い、S i を  $1 \times 1 0^{-18} / \text{cm}^3$  でドープした G a N 結晶 1 1 6 を 1 5 0  $\mu$  m の厚さに成長させた。

G a N 結晶 1 1 6 を成長させたウェーハを反応容器から取り出し、実施例 1 と同様にして、表面を鏡面研磨し、単位面積あたりの格子欠陥（結晶欠陥）の数を平面 T E M 観察により測定した。本実施例の G a N 結晶 1 1 6 の欠陥の数は、比較例 1 の G a N 結晶のそれの 1 / 1 0 0 以下であった。

### 実施例 3

本実施例では、図 1 A～図 1 C および図 6 A～図 6 C が参照される。

実施例 1 のサファイア基板 1 1 の上に、GaN よりなる低温バッファ層を 200 オングストロームの厚さに成長させ、その上にアンドープGaN 層を  $5 \mu\text{m}$  の厚さに成長させて 2 層構造の下地層 1 2 を形成した。こうして得た支持体 1 0 の下地層 1 2 の平面上に、実施例 1 と同様の手法により、各ストライプ幅  $10 \mu\text{m}$ 、ストライプ間隔  $8 \mu\text{m}$  の多数の SiO<sub>2</sub> ストライプよりなる第 1 の選択成長マスク 1 3 を  $0.1 \mu\text{m}$  の厚さに形成した。第 1 の選択成長マスク 1 3 は、サファイア A 面に垂直な方向に互いに平行に延びるものであった。

第 1 の選択成長マスク 1 3 を形成したウェーハを MOVPE 反応容器に移し、 $1050^\circ\text{C}$  にて、原料ガスとして TMG およびアンモニアを用い、アンドープGaN 結晶 1 6 を  $100 \mu\text{m}$  の厚さに成長させた。

GaN 結晶 1 6 を成長させたウェーハを反応容器から取り出し、GaN 結晶 1 6 の表面をラッピングして鏡面とした。このGaN 結晶 1 6 の表面に、実施例 1 と同様の手法により、各ストライプ幅  $12 \mu\text{m}$ 、ストライプ間隔  $6 \mu\text{m}$  の多数の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> よりなる第 2 の選択成長マスク 1 1 3 を  $0.1 \mu\text{m}$  の厚さに形成した。第 2 のストライプマスクのそれぞれは、第 1 の選択成長マスクにおける窓 1 4 に対応する位置に形成した。

第 2 の選択成長マスク 1 1 3 を形成したウェーハを再び MOVPE 反応容器に戻し、原料ガスとせた TMG およびアンモニアを用い、アンドープのGaN 結晶 1 1 6 を  $150 \mu\text{m}$  の厚さに成長させた。得られたアンドープのGaN 結晶 1 1

6 の結晶欠陥の数は、実施例 2 の G a N 結晶のそれとほぼ同等であった。

#### 実施例 4

実施例 1 において、異種基板 1 1 として、A 面を主面として有し、R 面を構成する O R F 面を有するサファイア基板を用い、二酸化ケイ素ストライプマスクを R 面に対して垂直な方向に延びるように形成した以外は、実施例 1 と同様の手法により、S i ドープ G a N 結晶 1 6 を  $100 \mu m$  の厚さに成長させた。この G a N 結晶 1 6 の結晶欠陥の数は、実施例 1 の G a N 結晶のそれとほぼ同等であった。

#### 実施例 5

本実施例では、図 1 A ~ 図 1 C が参考される。

まず、(2 1 1) 面を主面として有し、(1 1 0) 面を構成する O R F 面を有する直径 1 インチのスピネル基板 1 1 を用意した。このスピネル基板 1 1 の表面に、実施例 1 と同様にして、多数の S i O <sub>2</sub> ストライプよりなる第 1 の選択成長マスク 1 3 を、O R F 面に対して垂直な方向に延びるように形成した。各ストライプ幅は  $12 \mu m$ 、ストライプ間隔は  $6 \mu m$  であった。

H V P E 装置に、石英製の反応容器の内部に、G a メタルを収容する石英ボートを設置した。石英ボートから離れた位置に、第 1 の選択成長マスク 1 3 を形成したスピネル基板 1 1 を傾斜させて設置した。反応容器内の G a メタルに接近した位置にはハロゲンガス供給管が設けられ、ハロゲンガス供給管とは別に、基板 1 1 に接近した位置には窒素源供給管が

設けられている。

ハロゲンガス供給管より窒素キャリアガスとともに、HClガスを導入した。この際、Gaメタルのポートは900°Cに加熱し、スピネル基板は1050°Cに加熱してある。そして、HClガスとGaメタルとを反応させてGaCl<sub>3</sub>を生成させ、スピネル基板11に接近した窒素源供給管からはアンモニアガスを窒素キャリアガスとともに供給し、さらに、ハロゲンガス供給管から塩化水素ガスとともにシランガスをも供給し、成長速度50 μm/時で3時間成長を行い、Siを1×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>でドープしたGaN結晶16を150 μmの厚さに成長させた。

HVPE窒化ガリウム結晶16を成長させたウェーハを反応容器から取り出し、GaN結晶16の表面をラッピングして表面の凹凸を除去し、格子欠陥の数を測定した。本実施例で得たGaN結晶16の欠陥の数は、実施例1のGaN結晶のそれと同様であった。

#### 実施例6

本実施例では、図8Aおよび図8Bが参考される。

まず、実施例1で得られたSiドープGaN結晶を有するウェーハをMOVPE装置の反応容器内にセットし、1050°CでSiドープGaN結晶の上にSiを1×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>でドープしたGaNよりなる高温バッファ層81を1 μmの厚さに成長させた。

ついで、高温バッファ層81の上に、厚さ20オングストロームの単一量子井戸構造のIn<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>Nよりなる

活性層 8 2 、厚さ  $0.3 \mu m$  の Mg ドープ Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N よりなる p 側クラッド層 8 3 、厚さ  $0.5 \mu m$  の Mg ドープ GaN よりなる p 側コンタクト層 8 4 を MOVPE により順に成長させた。

しかる後、ウェーハを反応容器から取り出し、窒素雰囲気中で  $600^{\circ}C$  でアニーリングを施して、p 側クラッド層 8 3 、p 側コンタクト層 8 4 を低抵抗化した。

その後、p 側コンタクト層 8 4 から順にエッチングを行い、Si ドープ GaN 結晶を部分的に露出させた。このエッチング部分は、後のスクライブ時の「切りしろ」を提供する。

エッチング後、p 側コンタクト層 8 4 の表面のほぼ全面に Ni / Au の 2 層構造の透光性の p 側電極 8 5 を 200 オングストロームの厚さに形成し、その p 側電極 8 5 の上に、ボンディング用のパッド電極 8 6 を  $0.5 \mu m$  の厚さに形成する。

パッド電極 8 6 を形成した後、当該ウェーハのサファイア基板 1 1 、低温バッファ層 1 2 および第 1 の選択成長マスク 1 3 (図 1 C を参照) を研磨により除去し、Si ドープ GaN 結晶 1 6 の裏面を露出させ、その裏面のほぼ全面に、n 側電極 8 7 を  $0.5 \mu m$  の厚さに形成した。

その後、n 電極側から上記切りしろに沿ってスクライブし、Si ドープ GaN 結晶 1 6 の M 面 ( (1100) 面) と、その M 面に垂直な面とで劈開し、 $300 \mu m$  角の LED チップを得る。この LED は  $20 \text{ mA}$  において、 $520 \text{ nm}$  の緑色発光を示し、従来のサファイア基板上に成長された LED 素子と

比較して、出力は2倍以上であり、静電耐圧も2倍以上であり、非常に優れた特性を示した。

### 実施例7

本実施例では、図10が参照される。

実施例2で得られたSiドープGaN116を成長させたウェーハをMOVPE装置のMOVPE反応容器内にセットし、1050°Cで、SiドープGaN116の上に、Siを $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ でドープしたGaNよりなる高温バッファ層211を $1 \mu\text{m}$ の厚さに成長させた。

ついで、高温バッファ層211の上に、Siを $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ でドープしたIn<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nよりなるクラック防止層212を500オングストロームの厚さに成長させた。

クラック防止層212の上に、Siを $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ でドープしたn型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nよりなる厚さ20オングストローム第1の層と、アンドープGaNよりなる厚さ20オングストロームの第2の層とを交互に100層積層して総厚0.4 $\mu\text{m}$ の超格子構造のn側クラッド層213を形成した。

続いて、n側クラッド層213の上に、Siを $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ でドープしたn型GaNよりなるn側光ガイド層214を $0.1 \mu\text{m}$ の厚さに成長させた。

次に、アンドープのIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nよりなる厚さ25オングストロームの井戸層と、アンドープIn<sub>0.01</sub>Ga<sub>0.95</sub>Nよりなる厚さ50オングストロームの障壁層を交互

に積層して総厚 1 7 5 オングストロームの多重量子井戸 (M Q W) 構造の活性層 2 1 5 を形成した。

次に、p 側光ガイド層 2 1 7 よりも大きく、かつ活性層 2 1 5 よりも大きいバンドギャップエネルギーを有するところの、Mg を  $1 \times 10^{-20} / \text{cm}^3$  でドープした p 型 Al<sub>0.3</sub> Ga<sub>0.9</sub> N よりなる p 側キャップ層 2 1 6 を 3 0 0 オングストロームの厚さに成長させた。

p 側キャップ層 2 1 6 の上に、バンドギャップエネルギーが p 側キャップ層 2 1 6 より小さいところの、Mg を  $1 \times 10^{-20} / \text{cm}^3$  でドープした p 型 GaN よりなる p 側光ガイド層 2 1 7 を 0. 1  $\mu\text{m}$  の厚さに成長させた。

ついで、p 側光ガイド層 2 1 7 の上に、Mg を  $1 \times 10^{-20} / \text{cm}^3$  でドープした p 型 Al<sub>0.2</sub> Ga<sub>0.8</sub> N よりなる厚さ 2 0 オングストローム第 1 の層と、Mg を  $1 \times 10^{-20} / \text{cm}^3$  でドープした p 型 GaN よりなる厚さ 2 0 オングストロームの第 2 の層とを交互に積層して総厚 0. 4  $\mu\text{m}$  の超格子層の p 側クラッド層 2 1 8 を形成した。

最後に、Mg を  $2 \times 10^{-20} / \text{cm}^3$  でドープした p 型 GaN よりなる p 側コンタクト層 2 1 9 を 1 5 0 オングストロームの厚さに成長させた。

全ての窒化物半導体層を成長させた後、反応容器内において、当該ウェーハを窒素雰囲気中、700 °Cでのアニーリング処理に供して、p 型層をさらに低抵抗化させた。アニーリング後、ウェーハを反応容器から取り出し、RIE 装置を用いて、最上層の p 側コンタクト層 2 1 9 と、p 側クラッド層

218とをエッティングして、 $4 \mu m$ の幅を有するストライプ状リッジを形成し、リッジ頂面の全面にNi/Auの2層構造のp側電極220を形成した。次に、p側電極220を除くp側クラッド層218、コンタクト層219の露出側面にSiO<sub>2</sub>よりなる絶縁膜221を形成し、この絶縁膜221を介してp側電極220と電気的に接続したp側パッド電極222を形成した。

p側パッド電極222を形成した後、ウェーハのサファイア基板11、バッファ層12、第1の選択成長マスク13、第1のGaN結晶16および第2の選択成長マスク113と、第2のGaN結晶116の一部を研磨により除去し、第2のGaN結晶の裏面を露出させ、その裏面全面に、Ti/AIの2層構造のn側電極223を $0.5 \mu m$ の厚さに形成し、その上にヒートシンクとのメタライゼーション用にAu/Snよりなる薄膜を形成した。

その後、n側電極223からスクライブし、第2のGaN結晶116のM面(1100)面；図3の六角柱の側面に相当する面)で第2のGaN結晶116をバー状に劈開し、共振面を作製した。この共振面にSiO<sub>2</sub>とTiO<sub>2</sub>との誘電体多層膜を形成し、最後にp側電極220の延在方向に平行な方向でバーを切断してレーザチップを得た。各チップをフェースアップ(基板とヒートシンクとが対向した状態)でヒートシンクに設置し、p側パッド電極222をワイヤーボンディングしてた。得られたLD素子製品を室温でレーザ発振させたところ、室温において、閾値電流密度 $2.0 kA/cm^2$

2 および閾値電圧 4.0 V で、発振波長 405 nm の連続発振が確認され、1000 時間以上の発振寿命を示した。

#### 実施例 8

本実施例では、図 9 が参照される。

実施例 6 の手法と類似の手法により、実施例 2 で得られたアンドープ GaN 結晶 116 の上に、Si を  $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  でドープした GaN よりなる高温バッファ層 81 と、厚さ 20 オングストロームの  $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$  よりなる単一量子井戸構造の活性層 82 と、厚さ 0.3  $\mu\text{m}$  の Mg ドープ  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  よりなる p 側クラッド層 83 、厚さ 0.5  $\mu\text{m}$  の Mg ドープ GaN よりなる p 側コンタクト層 84 を順に成長させた。次に、実施例 6 と同様にして p 側コンタクト層 84 のほぼ全面に透光性 p 側電極 85 を形成し、その上に、パッド電極 86 を形成した。所定のエッチング後、高温バッファ層 81 上に n 側電極 87 を形成した。

本実施例の LED 素子が実施例 6 の LED 素子と異なる点は、本実施例の LED 素子構造が、実施例 1 の GaN 結晶 16 よりも結晶性に優れた第 2 の GaN 結晶 116 の上に形成されていること、さらに基板に対して同一面側に p 側電極 85 と n 側電極 87 とが設けられていることである。このようにアンドープの GaN 結晶基板の上に n 型不純物をドープした窒化物半導体層（高温バッファ層 81）を積層した構造を有する窒化物半導体素子においては、n 型層側に n 電極を設ける場合、n 型不純物をドープした窒化物半導体層に n 電極を設ける方が、 $V_f$  が低く、発光効率の高い LED 素子が得

られやすい傾向にある。事実、実施例8のLED素子は、実施例6のLED素子に比較して、出力は約1.5倍、静電耐圧も約1.5倍に向上した。

### 実施例9

本実施例では、図1A～図1Cおよび図9が参照される。実施例3と同様に、C面を正面として有し、A面を構成するORF面を有するサファイア基板11上にGaNよりなる低温バッファ層を200オングストロームの厚さに、およびアンドープGaN層を4μmの厚さに成長させて2層構造の下地層12を形成した。CVD装置を用いて、アンドープGaN層の上に、各ストライプ幅20μm、ストライプ間隔5μmで多数のSiO<sub>2</sub>ストライプよりなる第1の選択成長マスクを0.1μmの厚さに形成した。第1の選択成長マスクは、それぞれ、ORF面に対して垂直方向に互いに平行に延びるものであった。

このウェーハをMOVPE装置に移送し、Siを1×10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup>でドープしたGaN結晶を15μmの厚さに成長させた。

これ以降は、実施例8と同様にして、SiドープGaN結晶の上に、Siを1×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>でドープしたGaNよりなる高温バッファ層、厚さ20オングストロームの単一量子井戸構造のIn<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>N活性層、厚さ0.3μmのMgドープAl<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nよりなるp側クラッド層、厚さ0.5μmのMgドープGaNよりなるp側コンタクト層を順に成長させた。しかる後、p側クラッド層からエ

ッチングを行い不純物濃度の大きい S i ドープ G a N 結晶の表面を露出させてその上に n 側電極を形成し、一方 p 側コンタクト層のほぼ全面には透光性 p 側電極を形成し、その p 側電極の上に、ボンディング用のパッド電極を形成した。このように、この L E D 素子においては、n 側電極と p 側電極とは、基板の同一面側に設けられている。最後に、サファイア基板を厚さ  $50 \mu m$  程度となるまで研磨して薄くした後、研磨面側でスクライブして  $350 \mu m$  角の L E D 素子を得た。この L E D 素子は実施例 6 の L E D 素子とほぼ同等の特性を示したが、素子自体の歩留まりは、実施例 6 に比較して 100 倍以上であった。

#### 実施例 10

本実施例では、図 1 A ~ 図 1 C、図 2 および図 9 が参照される。

C 面からのオフアングル角  $\theta = 0.13^\circ$  、ステップ段差およそ 15 オングストローム、テラス幅 W よりも 56 オングストロームのステップを有し、A 面を構成する O R F 面を有する直径 2 インチのサファイア基板 11 を用意した。

このサファイア基板のオフアングル面に、実施例 9 と同様に、G a N よりなる低温バッファ層を 200 オングストロームの厚さに成長させるとともに、その上にアンドープ G a N 層を  $4 \mu m$  の厚さに成長させて 2 層構造の下地層 12 を形成した後、C V D 装置を用いて、このアンドープ G a N 層の上に各ストライプ幅  $25 \mu m$  、ストライプ間隔  $5 \mu m$  の多数の S i O <sub>2</sub> ストライプよりなる第 1 の選択成長マスク 13 を

0.1  $\mu$  mの厚さに形成した。第1の選択成長マスクは、それぞれ、A面に対して垂直方向に互いに平行に延びるものであつた。

このウェーハをMOVPE装置に移送し、Siを $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ でドープしたGaN結晶を $10\mu\text{m}$ の厚さに成長させた。

ついで、SiドープGaN結晶の上に、Siを $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ でドープしたGaNよりなる高温バッファ層、厚さ20オングストロームの単一量子井戸構造のIn<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>N活性層、厚さ0.3  $\mu$  mのMgドープAl<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nよりなるp側クラッド層、厚さ0.5  $\mu$  mのMgドープGaNよりなるp側コンタクト層を順に成長させた。

これ以降は、実施例9と同様の処理を行って $350\mu\text{m}$ 角のLED素子を得た。このLED素子は、実施例9のLED素子と比較して、出力でおよそ5%向上し、素子自体の歩留まりは、実施例9と同じく高歩留まりであった。

### 実施例11

実施例9手順に準じて、Siを $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ でドープしたGaN結晶を $10\mu\text{m}$ の厚さに成長させた後、そのウェーハをMOVPE装置の反応容器から取り出し、第1の選択成長マスクの窓部に対応する位置に、各ストライプ幅15  $\mu$  mの二酸化ケイ素ストライプからなる第2の選択成長マスクを0.1  $\mu$  mの厚さに形成した。第2の選択成長マスクを形成したウェーハを再びMOVPE装置に移送し、Siを $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ でドープした第2のGaN結晶116

を  $1.5 \mu m$  の厚さに成長させた。

引き続き、実施例 9 と同様にして、第 2 の Si ドープ GaN 結晶 116 の上に、Si を  $1 \times 10^{18}/cm^3$  でドープした GaN よりなる高温バッファ層、厚さ 20 オングストロームの単一量子井戸構造の  $In_{0.4}Ga_{0.6}N$  活性層、厚さ  $0.3 \mu m$  の Mg ドープ Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N よりなる p 側クラッド層、厚さ  $0.5 \mu m$  の Mg ドープ GaN よりなる p 側コンタクト層を順に成長させた。しかる後、実施例 9 と同様の処理を行って、 $350 \mu m$  角の LED 素子を得た。この LED 素子は、実施例 8 の LED 素子とほぼ同等の特性を示し、素子自体の歩留まりは、実施例 8 に比較して 100 倍以上であった。

### 実施例 12

本実施例では、特に図 8 A および図 8 B が参照される。

C 面を正面として有し、A 面を構成する ORF 面を有するサファイア基板 11 を MOVPE 装置の反応容器内にセットし、 $500^\circ C$  にてサファイア基板 11 の上に GaN よりなる低温バッファ層を 200 オングストロームの厚さに成長させた後、温度を  $1050^\circ C$  に設定し、GaN よりなる GaN 層を  $5 \mu m$  厚さに成長させて 2 層構造の下地層 12 を形成した。

このウェーハを反応容器から取り出し、下地層 12 の頂面にストライプ状のフォトマスクを形成し、CVD 装置を用いて、各ストライプ幅  $20 \mu m$ 、ストライプ間隔（窓の幅） $5 \mu m$  の多数の SiO<sub>2</sub> ストライプよりなる選択成長マスク 13 をそれぞれ  $0.1 \mu m$  の厚さに形成した。各ストライプ

マスクはO R F面に対して垂直な方向に互いに平行に延びるよう に形成した。

第1の選択成長マスク13を形成したウェーハを再度MOVPE反応容器内にセットし、1050°Cで、Siを $1 \times 10^{-18} / \text{cm}^3$ でドープしたGaN結晶16を $100 \mu\text{m}$ の厚さに成長させた。

SiドープGaN結晶16を成長させたウェーハをMOVPE反応容器から取り出し、SiドープGaN結晶16の表面をラッピングして鏡面とした。このSiドープGaN結晶16において、第1の選択成長マスク13に対応する表面領域の結晶欠陥の数は $10^6 / \text{cm}^2$ 以下であった。

次に、SiドープGaN結晶16を成長させたウェーハを再びMOVPE反応容器に移し、SiドープGaN結晶16上にSiを $1 \times 10^{-18} / \text{cm}^3$ でドープしたGaNよりなるバッファ層(n側クラッド層)81を $1 \mu\text{m}$ の厚さに成長させた。

続いて、n側クラッド層81の上に厚さ20オングストロームの単一量子井戸構造のアンドープIn<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>N活性層82、厚さ $0.3 \mu\text{m}$ のMgを $1 \times 10^{-20} / \text{cm}^3$ でドープしたAl<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nよりなるp側クラッド層83、厚さ $0.5 \mu\text{m}$ のMgを $1 \times 10^{-20} / \text{cm}^3$ でドープしたGaNよりなるp側コンタクト層84を順に成長させた。

しかる後、ウェーハをMOVPE反応容器から取り出し、これを窒素雰囲気中、600°Cでアニーリングして、p側クラッド層83、p側コンタクト層84を低抵抗化した。ついで、

p 側コンタクト層 8 4 からエッチングを行い、n 側クラッド層 8 1、またはGaN 結晶 1 6 の表面を露出させ、切りしろを設けた。

エッチング後、p 側コンタクト層 8 4 の表面のほぼ全面にNi / Au の 2 層構造の透光性 p 側電極 8 5 を 200 オングストロームの厚さに形成し、その p 電極 8 5 の上に、ボンディング用の p 側パッド電極 8 6 を 0.5  $\mu$ m の厚さに形成した。

p 側パッド電極 8 6 を形成した後、ウェーハのサファイア基板 1 1、下地層 1 2 および第 1 の選択成長マスク 1 3 をを研磨により除去し、GaN 結晶 1 6 の裏面を露出させ、その裏面のほぼ全面にW / Al の 2 層構造の n 側電極 8 7 を 0.5  $\mu$ m の厚さに形成した。

しかる後、前述の切りしろからウェーハを割ってバー状とし、さらにそのバーの短辺に垂直な方向でバーを割ってLEDチップを得た。このLEDチップの活性層の下の窒化物半導体層の結晶欠陥は第 1 の選択成長マスクの上部において少なく、窓部の上部において多い。このように結晶欠陥の少ない領域に活性層の面積を多く配設することにより、信頼性が高い素子が得られる。本実施例で得られたLEDは 20 mAにおいて、520 nm の緑色発光を示し、出力は従来のサファイア基板上に窒化物半導体素子構造を成長したものに比較して 2 倍以上、静電耐圧も 2 倍以上と、非常に優れた特性を示した。

なお本実施例では第 1 の選択成長マスクの形状をストライ

ブ状としたが、予め切り出そうとするチップの形状に合わせた形状（例えば、四角形）の選択成長マスクを規則正しいドット状に形成しておき、その選択成長マスクの窓部に相当する位置でチップを切り出すようにすることもできる。

### 実施例 1 3

本例においては、特に図 1 1 が参考される。

実施例 1 2 の手法により、Si を  $1 \times 10^{-18} / \text{cm}^3$  でドープした GaN 結晶 1 6 を  $6 \mu\text{m}$  の厚さに成長させた。

この GaN 結晶 1 6 を成長させたウェーハを MOVPE 反応容器内にセットし、 $1050^\circ\text{C}$  で、この Si ドープ GaN 結晶 1 5 の上に、Si を  $1 \times 10^{-18} / \text{cm}^3$  でドープした GaN よりなる高温バッファ層 2 1 1 を成長させた。

次に、高温バッファ層 2 1 1 の上に、Si を  $5 \times 10^{-18} / \text{cm}^3$  でドープした In<sub>0.1</sub> Ga<sub>0.9</sub> N よりなるクラック防止層 2 1 2 を 500 オングストロームの厚さに成長させた。

ついで、クラック防止層 2 1 2 の上に、Si を  $5 \times 10^{-18} / \text{cm}^3$  でドープした n 型 Al<sub>0.2</sub> Ga<sub>0.8</sub> N よりなる厚さ 20 オングストロームの第 1 の層と、アンドープ GaN よりなる厚さ 20 オングストロームの第 2 の層とを交互に 10 層積層して総厚 0.4  $\mu\text{m}$  の超格子構造の n 側クラッド層 2 1 3 を形成した。

続いて、Si を  $5 \times 10^{-18} / \text{cm}^3$  でドープした n 型 GaN よりなる n 側光ガイド層 2 1 4 を 0.1  $\mu\text{m}$  の厚さに成長させた。

n 側光ガイド層 214 の上に、アンドープの  $In_{0.2}Ga_{0.8}N$  よりなる厚さ 25 オングストロームの井戸層とアンドープ  $In_{0.01}Ga_{0.99}N$  よりなる厚さ 50 オングストロームの障壁層とを交互に積層して総厚 175 オングストロームの多重量子井戸 (MQW) 構造の活性層 215 を形成した。

活性層 215 の上に、バンドギャップエネルギーが p 側光ガイド層 217 よりも大きく、かつ活性層 215 よりも大きい、Mg を  $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$  でドープした p 型  $Al_{0.3}Ga_{0.7}N$  よりなる p 側キャップ層 216 を 300 オングストロームの厚さに成長させた。

p 側キャップ層 216 の上に、バンドギャップエネルギーが p 側キャップ層 216 より小さい、Mg を  $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$  でドープした p 型  $GaN$  よりなる p 側光ガイド層 217 を  $0.1 \mu\text{m}$  の厚さに成長させた。

p 側光ガイド層 217 の上に、Mg を  $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$  でドープした p 型  $Al_{0.2}Ga_{0.8}N$  よりなる厚さ 20 オングストロームの第 1 の層と、Mg を  $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$  でドープした p 型  $GaN$  よりなる厚さ 20 オングストロームの第 2 の層とを交互に積層して総厚  $0.4 \mu\text{m}$  の超格子構造の p 側クラッド層 218 を成長させた。

最後に、Mg を  $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$  でドープした p 型  $GaN$  よりなる p 側コンタクト層 219 を 150 オングストロームの厚さに成長させた。

全ての窒化物半導体層を成長させた後、反応容器内において、ウェーハを窒素雰囲気中、700 °C でアニーリングし、

p型層をさらに低抵抗化した。アニーリング後、ウェーハを反応容器から取り出し、RIE装置を用い、最上層のp側コンタクト層219と、p側クラッド層218とをエッティングして、4μmのストライプ幅を有するリッジを形成した。リッジは、第1の選択成長マスクのストライプと平行方向に形成し、第1の選択成長マスクの上部の位置に形成した。

リッジ形成後、リッジストライプを中心として、そのリッジストライプの両側に露出したp側クラッド層217をエッティングして、n側電極223a, 223bを形成すべきn側クラッド層211の表面を露出させた。

しかる後、リッジ頂面の全面にNi/Auの2層構造のp側電極220を形成した。このp側電極220を除くp側クラッド層218、p側コンタクト層219の表面にSiO<sub>2</sub>よりなる絶縁膜221を形成し、この絶縁膜221を介してp側電極220と電気的に接続したp側パッド電極222を形成した。一方、先ほど露出させたn側クラッド層211の表面にはW/A1の2層構造のn側電極223a, 223bを形成した。

n側電極を形成した後、実施例1と同様にしてウェーハのサファイア基板をその厚さが50μmとなるまで研磨した後、ストライプ状のp側電極220、n側電極223a, 223bのストライプに垂直な方向でサファイア基板11から劈開して、かくして劈開された活性層215の劈開面を共振面とした。GaN結晶16には結晶欠陥の多い領域と、少ない領域とが混在しており、LD素子の場合には結晶欠陥の多い領

域の上には n 側電極 223a, 223b を形成して、活性層 215 が存在しないようにすることにより、熱が集中する活性層 215 が結晶欠陥により破壊されることはないと信頼性が高く寿命の長い LD 素子が実現できる。

本実施例で得た LD 素子を室温でレーザ発振させたところ、閾値電流密度 2.0 kA/cm<sup>2</sup>、閾値電圧 4.0 V で、発振波長 405 nm の連続発振が確認され、1000 時間以上の寿命を示した。

#### 実施例 1 4

本実施例では、特に図 1 A ~ 図 1 C が参考される。

まず、C 面を正面として有し、A 面を構成する ORF 面を有する直径 2 インチのサファイア基板 11 上に、実施例 1 と同様の手法により、ストライプ状のフォトマスクを形成し、CVD 装置を用いて、各ストライプ幅 10 μm、ストライプ間隔 (窓 14) 5 μm の多数の SiO<sub>2</sub> ストライプよりなる第 1 の選択成長マスク 13 を 1 μm の厚さに形成した。各ストライプ 13 は、サファイア基板 11 の ORF 面に対して垂直な方向に延びるものであった。

第 1 の選択成長マスク 13 を形成したサファイア基板 11 を MOPVE 反応容器内にセットし、温度を 510 °C に設定し、キャリアガスとして水素を用い、原料ガスとしてアンモニアと TMG とを用い、選択成長マスク 13 を形成した基板 1 上に GaN よりなる低温バッファ層 (図示せず) を約 200 オングストロームの厚さに成長させた。

バッファ層を成長させた後、TMG の流れのみ止めて、温

度を 1050°Cまで上昇させた。1050°Cで、原料ガスとして TMG およびアンモニアを用い、ドーパントガスとしてシランガスを用い、Si を  $1 \times 10^{-18} / \text{cm}^3$  でドープした GaN 結晶 16 を 100 μm の厚さに成長させた。

しかる後、GaN 結晶 16 を成長させたウェーハを反応容器から取り出し、GaN 結晶（基板）16 の表面をラッピングして鏡面とした。

実施例 1 4 で得られたGaN 結晶と、前記比較例 1 で得られたGaN 結晶の結晶欠陥の数を平面 TEM 観察により測定した。その結果、実施例 1 4 で得たGaN 結晶の結晶欠陥の数は、平均で  $1.3 \times 10^6 / \text{cm}^2$  であり、比較例 1 のGaN 結晶の結晶欠陥の数は、平均で  $2.4 \times 10^7 / \text{cm}^2$  であり、実施例 1 4 のGaN 結晶の結晶欠陥の数は、比較例 1 のGaN 結晶のそれの  $1/10$  以下であることを示した。

#### 実施例 1 5

本実施例では、図 1 A～図 1 C が参照される。

実施例 1 4 で用いたサファイア基板 11 の上に、GaN よりなる低温バッファ層を 200 オングストロームの厚さに成長させ、その上にアンドープGaN層を 5 μm の厚さに成長させて 2 層構造の下地層 12 を形成した。このウェーハの下地層 12 の頂面に、実施例 1 4 と同様の手法により、各ストライプ幅 10 μm、ストライプ間隔 3 μm の多数の SiO<sub>2</sub>ストライプよりなる第 1 の選択成長マスク 13 を 1 μm の厚さに形成した。各ストライプ 13 は、サファイア基板 11 の ORF 面に垂直な方向に延びるものであった。

選択成長マスク 1 3 を形成したウェーハを H V P E 反応容器に移し、1050°Cにて、原料ガスとして GaCl<sub>3</sub> およびアンモニアを用い、ドーパントガスとしてシランガスを用いて、Si ドープ GaN 結晶 1 6 を 300 μm の厚さに成長させた。

GaN 結晶 1 6 を成長させたウェーハを反応容器から取り出し、サファイア基板 1 1 、下地層 1 2 および選択成長マスク 1 3 を研磨により除去して、GaN 結晶 1 6 の裏面を鏡面に仕上げて、Si ドープ GaN 結晶基板を得た。

実施例 1 4 と同様に、研磨側と反対側の結晶欠陥の数を測定したところ、その数は  $1 \times 10^3 / \text{cm}^2$  と、実施例 1 4 の GaN 結晶よりすくなく、非常に良好な結晶性を有する素子作製用基板を得ることができた。

#### 実施例 1 6

異種基板 1 1 として、A 面を正面として有し、R 面を構成する ORF 面を有するサファイア基板 1 1 を用いた以外は、実施例 1 4 と同様の手法により、Si ドープ GaN 結晶 1 6 を 100 μm の厚さに成長させた。なお、各ストライプ 1 3 は、R 面に対して垂直な方向に延びるものであった。この結果、実施例 1 とほぼ同等のエッチピットの非常に少ない GaN 結晶 1 6 が得られた。

#### 実施例 1 7

まず、(111) 面を正面として有し、(110) 面を構成する ORF 面を有する直径 1 インチスピネル基板 1 1 を用意した。このスピネル基板 1 の表面に、実施例 1 と同様の手

法により、多数の SiO<sub>2</sub>ストライプよりなる第1の選択成長マスク13を、ORF面に対して垂直な方向に延びるよう1 μmの厚さに形成した。各ストライプ幅は10 μm、ストライプ間隔は3 μmであった。

この選択成長マスク13を形成したスピネル基板11を用い、実施例5と同じHVPE法により、Siを1×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>でドープしたGaN結晶16を150 μmの厚さに成長させた。

SiドープGaN結晶を成長させたウェーハを反応容器から取り出し、スピネル基板11および選択成長マスク13をラッピングして除去し、結晶欠陥の数を実施例14と同様に測定したところ、本実施例で得られたGaN結晶は、実施例14のものとほぼ同等のエッチピットの非常に少ない結晶であった。

#### 実施例18

本実施例では、特に図8Aおよび図8Bが参考される。

実施例14で得られたウェーハから、サファイア基板11、低温バッファ層および選択成長マスク13を研磨により除去し、SiドープGaN結晶の裏面を露出させ、フリーのSiドープGaN結晶基板1000を得た。

このSiドープGaN結晶基板1000をMOVPE装置の反応容器内にセットし、1050°Cで、その表面上に、Siを1×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>でドープしたGaNよりなる高温バッファ層81を成長させた。

高温バッファ層81の上に、厚さ20オングストロームの

単一量子井戸構造の  $In_{0.4}Ga_{0.6}N$  活性層 82、厚さ  $0.3\ \mu m$  の Mg を  $1 \times 10^{20}/cm^3$  でドープした Al<sub>0.2</sub> Ga<sub>0.8</sub> N よりなる p 側クラッド層 83、および厚さ  $0.5\ \mu m$  の Mg を  $1 \times 10^{20}/cm^3$  でドープした GaN よりなる p 側コンタクト層 84 を順に成長させた。

各窒化物半導体層を成長させたウェーハを反応容器から取出し、窒素雰囲気中で  $600\ ^\circ C$  アニーリングして、p 側クラッド層 83、p 側コンタクト層 84 を低抵抗化した。その後、p 側コンタクト層 84 側からエッティングを行い、Si ドープ GaN 結晶基板 1000 の表面を露出させた。このエッティングにより、チップ切断時の「切りしろ」が設けられた。

上記エッティング後、p 側コンタクト層 84 の表面のほぼ全面に Ni/Au の 2 層構造の透光性の p 側電極 85 を  $200\ \Omega$  オングストロームの厚さに形成し、その上に、ボンディング用のパッド電極 86 を  $0.5\ \mu m$  の厚さに形成した。

パッド電極形成後、GaN 結晶基板 1000 の裏面の全面に、n 側電極 87 を  $0.5\ \mu m$  の厚さに形成した。

その後、n 電極側から上記切りしろに沿ってスクライプし、GaN 結晶基板 1000 の M 面 ((1̄100) 面) と、その M 面に垂直な面で劈開し、 $300\ \mu m$  角の LED チップを得た。この LED 素子は、20 mAにおいて、520 nm の緑色発光を示し、従来のサファイア基板上に窒化物半導体素子構造を成長されたものに比較して、出力は 2 倍以上、静電耐圧も 2 倍以上と、非常に優れた特性を示した。

実施例 1 9

本実施例では、特に図10が参照される。

実施例18で得たフリーのSiドープGaN結晶基板1000をMOVPE装置の反応容器内にセットし、この基板1000の表面に、バッファ層211およびクラック防止層212を設けることなく、n側クラッド層213を直接形成した。より具体的には、Siを $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ でドープしたn型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nよりなる厚さ20オングストロームの第1の層と、アンドープのGaNよりなる厚さ20オングストロームの第2の層とを交互に100層成長させて総厚0.4μmの超格子構造のn側クラッド層213を形成した。

続いて、n側クラッド層213の上に、Siを $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ でドープしたn型GaNよりなるn側光ガイド層214を0.1μmの厚さに成長させた。

次に、n側光ガイド層214の上に、Siを $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ でドープしたIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nよりなる厚さ25オングストロームの井戸層と、Siを $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ でドープしたIn<sub>0.01</sub>Ga<sub>0.95</sub>Nよりなる厚さ50オングストロームの障壁層を交互に積層して総厚175オングストロームの多重量子井戸(MQW)構造の活性層215を形成した。

次に、活性層215の上に、バンドギャップエネルギーがp側光ガイド層217よりも大きく、かつ活性層215よりも大きい、Mgを $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ でドープしたp型Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nよりなるp側キャップ層216を300

オングストロームの厚さに成長させた。

引き続き、p 側キャップ層 216 の上に、バンドギャップエネルギーが p 側キャップ層 216 より小さい、Mg を  $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$  でドープした p 型 GaN よりなる p 側光ガイド層 217 を  $0.1 \mu\text{m}$  の厚さに成長させた。

次に、p 側光ガイド層 217 の上に、Mg を  $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  でドープした p 型 Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N よりなる厚さ 20 オングストロームの第 1 の層と、Mg を  $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  でドープした p 型 GaN よりなる厚さ 20 オングストロームの第 2 の層とを交互に積層して総厚  $0.4 \mu\text{m}$  の超格子構造の p 側クラッド層 218 を形成した。

最後に、p 側クラッド層 218 の上に、Mg を  $2 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  でドープした p 型 GaN よりなる p 側コンタクト層 219 を  $150$  オングストロームの厚さに成長させた。

このように各窒化物半導体層を形成したウェーハを反応容器内において、窒素雰囲気中、 $700^\circ\text{C}$ でのアニーリング処理に供し、p 型層をさらに低抵抗化させた。アニーリング後、ウェーハを反応容器から取り出し、RIE 装置を用いて、最上層の p 型コンタクト層 219 と、p 側クラッド層 218 をエッチングして、 $4 \mu\text{m}$  のストライプ幅を有するリッジを提供し、このリッジ頂面の全面に Ni / Au の 2 層構造の p 側電極 220 を形成した。しかる後、p 側電極 220 の頂面を除き、p 側電極 220 の露出側面、p 側クラッド層 218 およびコンタクト層 219 の露出面に SiO<sub>2</sub> よりなる絶縁膜 221 を形成し、この絶縁膜 221 を介して p 側電極 2

20と電気的に接続したp側パッド電極222を形成した。

p側パッド電極222を形成した後、SiドープGaN結晶基板1000の裏面全面に、Ti/Alの2層構造のn側電極223を0.5μmの厚さに形成し、その上にヒートシンクとのメタライゼーション用にAu/Snよりなる薄膜を形成した。

その後、ウェーハをn電極223からスクライブし、GaN結晶基板1000のM面((1-100)面)；図3の六角柱の側面に相当する面)でGaN結晶基板1000を劈開し、共振面を提供するとともにバーを得た。このバーの共振面の両方あるいはどちらか一方にSiO<sub>2</sub>とTiO<sub>2</sub>との誘電体多層膜を形成し、最後にp側電極220の延在方向に平行な方向でこのバーを切断してLD素子チップとした。このチップをフェースアップでヒートシンクに設置し、p側パッド電極222をワイヤーボンディングした。このLD素子を室温でレーザ発振させたところ、室温において、閾値電流密度2.0kA/cm<sup>2</sup>、閾値電圧4.0Vで、発振波長405nmの連続発振が確認され、1000時間以上の寿命を示した。

#### 実施例20

本実施例では、特に図9が参照される。

実施例15で得られたアンドープGaN結晶16(サファイア基板11により支持されている)の上に、Siを1×10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup>でドープしたn型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nよりなる厚さ20オングストロームの第1の層と、アンドープのGaNよりなる厚さ20オングストロームの第2の層を交互

に 100 層成長させて総厚  $0.4 \mu\text{m}$  の超格子構造の n 側クラッド層 81 を形成した。

次に、n 側クラッド層 81 の上に、厚さ 20 オングストロームの単一量子井戸構造の  $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$  活性層 82、厚さ  $0.3 \mu\text{m}$  の Mg を  $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$  でドープした  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  よりなる p 側クラッド層 83、厚さ  $0.5 \mu\text{m}$  の Mg を  $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$  でドープした GaN よりなる p 側コンタクト層 84 を順に成長させた。そして p 側コンタクト層 84 からエッチングを行い、不純物濃度の大きい Si ドープ GaN 結晶 1000 の表面を露出させて、その上に n 側電極 87 を形成した。一方、p 側コンタクト層 84 のほぼ全面には透光性の p 側電極 85 を形成し、その上に、ボンディング用のパッド電極 86 を形成した。最後に、サファイア基板の厚さが  $50 \mu\text{m}$  程度になるまで研磨して薄くした後、研磨面でをスクライプして  $350 \mu\text{m}$  角の LED 素子を得た。とする。

得られた LED 素子は、実施例 18 の LED 素子に比較して、出力は約 1.5 倍、静電耐圧も約 1.5 倍に向上した。

#### 実施例 21

実施例 15 の手法に準じて、実施例 15 のサファイア基板 11 の上に GaN よりなる低温バッファ層を 200 オングストロームの厚さに成長させ、その上にアンドープ GaN 層を  $4 \mu\text{m}$  の厚さに成長させた後、実施例 15 と同じ第 1 の選択成長マスク 13 を形成した。

次に、このウェーハを MOVPE 装置に移送し、Si を 1

$\times 10^{-18}/\text{cm}^3$  でドープした GaN 結晶 16 を  $15\ \mu\text{m}$  の厚さに成長させた。

この GaN 結晶 16 の上に、実施例 20 と同じ n 側クラッド層 81、活性層 82、p 側クラッド層 83、p 側コンタクト層 84 を順に成長させた後、実施例 20 と同じ処理を行って  $350\ \mu\text{m}$  角の LED 素子を得た。この LED 素子は、実施例 20 の LED 素子と同様に良好な特性を示し、また寿命が実施例 20 の LED 素子に比べ向上した。

#### 実施例 22

各ストライプの幅が  $10\ \mu\text{m}$  であり、ストライプ間隔が  $5\ \mu\text{m}$  であった以外は、実施例 10 と同様にして、オフアングルサファイア基板 11 上に GaN よりなる低温バッファ層およびアンドープ GaN 層を成長させ、その上に第 1 の選択成長マスク 13 を形成した。

このウェーハを MOVPE 装置に移し、このウェーハ上に、Si を  $1 \times 10^{-19}/\text{cm}^3$  でドープした GaN 結晶 16 を  $10\ \mu\text{m}$  の厚さに成長させた。

ついで、実施例 20 と同じ n 側クラッド層 81、活性層 82、p 側クラッド層 83、p 側コンタクト層 84 を順に成長させた後、実施例 20 と同じ処理を行って  $350\ \mu\text{m}$  角の LED 素子を得た。この LED 素子は、実施例 20 の LED 素子と比較して、出力でおよそ 5 % 向上し、素子自体の歩留まりは、実施例 20 と同じく高歩留まりであった。

#### 実施例 22

ストライプ間隔をそれぞれ  $5\ \mu\text{m}$ 、 $3\ \mu\text{m}$  および  $1\ \mu\text{m}$  に

設定した以外は、実施例 1 4 と同様にして 3 種類の Si ドープ GaN 結晶 1 6 を成長させた。

実施例 1 4 と同様にしてエッチピットの数を測定した結果、ストライプ間隔が  $5 \mu m$  である場合に比べ、 $3 \mu m$  および  $1 \mu m$  である場合は、エッチピットの数がそれぞれ約 20 % 減少した。

### 実施例 2 3

本実施例では、特に図 1 A ~ 図 1 C および図 1 1 が参照される。

C 面を正面として有し、A 面を構成する ORF 面を有する直径 2 インチのサファイア基板 1 1 を MOVPE 反応容器内にセットし、温度を  $500^{\circ}C$  に設定して、キャリアガスとして水素ガスを用い、原料ガスとして TMG とアンモニアを用いて GaN よりなる低温バッファ層を 200 オングストロームの厚さに成長させ、その上に温度  $1050^{\circ}C$  で、アンドープ GaN 層を  $5 \mu m$  の厚さに成長させて 2 層構造の下地層 1 2 を形成した。

この下地層 1 2 を形成したウェーハを MOVPE 反応容器から取り出し、この下地層 1 2 の表面に、ストライプ状のフォトマスクを形成し、CVD 装置を用いて、各ストライプ幅  $10 \mu m$ 、ストライプ間隔  $2 \mu m$  の多数の SiO<sub>2</sub> ストライプよりなる第 1 の選択成長マスク 1 3 を  $1 \mu m$  の厚さに形成した。

選択成長マスク 1 3 を形成したウェーハを再度 MOVPE 反応容器内にセットし、温度を  $1050^{\circ}C$  に設定して、アン

モニアを 0.27 モル／分の流量で、 TMG を 225 マイクロモル／分の流量で (V / III 比 = 1200) 流してアンドープ GaN 結晶 16 を 30 μm の厚さに成長させた。成長後、 GaN 結晶 16 を断面 TEM により観察すると、下地層 12 との界面からおよそ 5 μm 程度までの高さの下側領域は結晶欠陥の数が多く (10<sup>8</sup> / cm<sup>2</sup> 以上) 、この下側領域よりも上の領域では結晶欠陥が少なく (10<sup>6</sup> / cm<sup>2</sup> 以下) 、十分に窒化物半導体結晶基板として使用できるものであった。成長後の結晶 16 の表面は、各ストライプマスク中央部と、各窓部の中央部とにそれぞれ対応する部分にはやや結晶結晶欠陥が表出していたが、V / III 比が 2000 より大きい場合に比べて結晶欠陥の数は 2 割以上少ない。

次に、原料ガスとしてアンモニアと TMG を用い、ドーパントガスとしてシランガスを用い、GaN 結晶 16 の上に、 Si を 3 × 10<sup>18</sup> / cm<sup>3</sup> でドープした GaN よりなる n 側バッファ層 211 を 5 μm の厚さに成長させた。

次に、原料ガスとして TMG 、 TMI およびアンモニアを用い、温度 800 °C で、 n 側バッファ層 211 の上に、 In 0.06 Ga 0.94 N よりなるクラック防止層 212 を 0.15 μm の厚さに成長させた。

続いて、1050 °C で、 Si を 1 × 10<sup>19</sup> / cm<sup>3</sup> でドープした n 型 Al 0.2 Ga 0.8 N よりなる厚さ 25 オングストロームの第 1 の層 (TMA 、 TMG 、アンモニア、シランガスを用いる) と、アンドープの GaN よりなる厚さ 25 オングストロームの第 2 の層 (TMG およびアンモニアを用い

る)とを交互に成長させ、総厚0.8 μmの超格子構造のn側クラッド層213を成長させた。

続いて、1050°Cで、アンドープGaNよりなるn側光ガイド層214を0.1 μmの厚さに成長させた。

次に、TMG、TMIおよびアンモニアを用い、温度800°Cで、アンドープIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nよりなる厚さ40オングストロームの井戸層と、アンドープIn<sub>0.01</sub>Ga<sub>0.95</sub>Nよりなる厚さ100オングストロームの障壁層とを交互に積層し、最後に障壁層で終わる総厚440オングストロームの多重量子井戸構造の活性層215を成長させた。

次に、温度を1050°Cに上げ、TMG、TMA、アンモニアおよびCp<sub>2</sub>Mgを用いて、p側光ガイド層217よりもバンドギャップエネルギーが大きい、Mgを1×10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>でドープしたp型Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>Nよりなるp側キャップ層216を300オングストロームの厚さに成長させた。

続いてTMGおよびアンモニアを用いて、1050°Cで、バンドギャップエネルギーがp側キャップ層216よりも小さい、アンドープGaNよりなるp側光ガイド層217を0.1 μmの厚さに成長させた。

続いて、1050°Cで、Mgを1×10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>でドープしたp型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nよりなる厚さ25オングストロームの第1の層とアンドープGaNよりなる厚さ25オングストロームの第2の層とを交互に成長させ、総厚0.8 μmの超格子構造のp側クラッド層218を成長させた。

最後に、1050°Cで、p側クラッド層218の上に、Mgを $2 \times 10^{-20} / \text{cm}^3$ でドープしたp型GaNよりなるp側コンタクト層219を150オングストロームの厚さに成長させた。

以上のようにして窒化物半導体層を成長させたウェーハを反応容器内において、窒素雰囲気中700°Cでアニーリング処理に供し、p型不純物をドープした層をさらに低抵抗化させた。

アニーリング後、ウェーハを反応容器から取り出し、RIE装置を用い、最上層のp側コンタクト層219と、p側クラッド層218とをエッティングして、 $4 \mu\text{m}$ のストライプ幅を有するリッジを提供する。このとき、リッジストライプは、結晶欠陥が現れたストライプマスク13中央部と窓中央部に対応する位置以外の表面領域に形成するようにした。このように結晶欠陥がほとんどない位置にリッジストライプを形成すると、レーザ発振中に結晶欠陥が基板から活性領域まで転移しにくくなる傾向にあるため、素子の寿命が長くなり、信頼性が向上する。

次に、リッジ頂面に保護マスクを形成し、RIEにてエッティングを行い、n側バッファ層211の表面を露出させた。露出したこのn側バッファ層211はn側電極223a, 223bを形成するためのコンタクト層としても作用する。なお、GaN結晶16の結晶欠陥の多い領域までエッティングを行い、その露出面をコンタクト層として提供することもできる。

次に、リッジを構成する p 側コンタクト層 219 の頂面に、Ni と Au よりなる p 側電極 220 をストライプ状に形成した。一方、上記エッチングにより露出した n 側バッファ層 211 の表面に、Ti と Al よりなる n 側電極 223a, 223b をストライプ状に形成した。

かかる後、上記エッチングにより露出した窒化物半導体層の側面に SiO<sub>2</sub> よりなる絶縁膜 221 を形成し、この絶縁膜 221 を介して p 電極 220 と電気的に接続した p パッド電極 222 を形成した。

ついで、得られたウェーハを研磨装置に移送し、ダイヤモンド研磨剤を用いて、サファイア基板 11 の裏面をサファイア基板 11 の厚さが 70 μm となるまでラッピングした後、さらに細かい研磨剤で 1 μm ポリシングして、サファイア基板 11 の裏面を鏡面とし、その裏面全面を Au / Sn でメタライズした。

その後、ウェーハを Au / Sn 側でスクライプして、ストライプ状の電極に垂直な方向でバー状に劈開し、劈開面を作製する。共振面に SiO<sub>2</sub> と TiO<sub>2</sub> との誘電体多層膜を形成し、最後に p 電極に平行な方向で、バーを切断して LD 素子チップを得た。このチップをフェースアップでヒートシンクに設置し、それぞれの電極をワイヤーボンディングした。この LD 素子を室温でレーザ発振させたところ、閾値電流密度 2.0 kA / cm<sup>2</sup>、閾値電圧 4.0 V で、発振波長 405 nm の連続発振が確認され、1 万時間以上の寿命を示した。さらに、上記ウェーハから得られた LD 素子のうち、

500個のLD素子を無作為に抽出し、LD素子の寿命を測定したところ70%以上が1万時間以上の寿命を示した。

なお、GaN結晶16を成長させる際に、アンモニアの流量を0.36モル/分に、TMGの流量を162マイクロモル/分に設定して(V/III比=2222)、アンドープGaNGaN結晶16を30μmの厚さに成長させ、リッジストライプを任意の位置に形成した以外は、実施例23と同様にしてLD素子を作製した。得られたLD素子から無作為抽出した500個のLD素子の内、1万時間以上の寿命を達成したものは5%以下であった。

#### 実施例24

GaN結晶16を厚さ10μmに成長させた以外は実施例23と同様の手法でLD素子を作製した。この場合、GaN結晶16の表面に現れる結晶欠陥の数は、実施例23のLD素子に比較して1桁ほど多い傾向にあり、また、得られたLD素子から無作為抽出した500個のLD素子の内、1万時間以上の寿命を達成したものは、50%以上であった。

#### 実施例25

本実施例では、主として図11が参照される。

実施例23においてGaN結晶16を成長させる際に、アンモニアを0.27モル/分、TMGを150マイクロモル/分(V/III比=1800)の流量で流し、この原料ガスにシランガスを加えた以外は実施例23と同様にしてSiドープGaN結晶を30μmの厚さに成長させた。このGaN結晶16は、下地層12との界面からおよそ5μm程度まで

の高さの下側領域は結晶欠陥の数が多く、この下側領域よりも上の領域では結晶欠陥が少なく（ $10^6 / \text{cm}^2$  以下）、十分に窒化物半導体基板として使用できるものであった。

以降は、実施例 2 3 と同じ窒化物半導体層 2 1 1 ~ 2 1 9 を形成した。ついで、エッチングにより、今回は G a N 結晶 1 6 の表面からおよそ  $6 \mu \text{m}$  程度に至るまでを除去して、結晶欠陥の比較的多い領域において G a N 結晶 1 6 を露出させ、その露出面に n 側電極 2 2 3 a, 2 2 3 b を形成した以外は、実施例 2 3 と同様にして、L D 素子を得た。この L D 素子も実施例 2 3 の L D 素子と同様に低閾値で連続発振し、1 万時間以上の寿命を達成したものは 500 個の内で 50 % 以上あった。

#### 実施例 2 6

G a N 結晶 1 6 を成長させる際に、アンモニアの流量を 0.27 モル／分、T M G の流量を 180 マイクロモル／分（V／III 比 = 1 5 0 0）に設定した以外は、実施例 2 3 同様の手法により L D 素子を作製した。その結果、同じく低閾値で連続発振し、実施例 2 3 とほぼ同等の個数で L D 素子が得られた。

#### 実施例 2 7

G a N 結晶を成長させる際に、T M G の流量を増加させて V／III 比を 8 0 0 に設定した以外は、実施例 2 3 と同様の手法によりに L D 素子を作製した。その結果、同じく低閾値で連続発振し、実施例 2 3 とほぼ同等の個数で L D 素子が得られた。

## 実施例 2 8

GaN 結晶 1 6 を成長させる際に、アンモニアの流量を 0.15 モル／分、TMG の流量を 5 ミリモル／分 (V/III 比 = 3 0) に設定した以外は、実施例 2 3 と同様の手法によりに LD 素子を作製した。その結果、いずれも同じく低閾値で連続発振し、得られた LD 素子から無作為で抽出した 500 個の LD 素子のうち、1 万時間以上の寿命を示したものは、その 30 % 以上であった。

## 実施例 2 9

GaN 結晶 1 6 を成長させる際に Si をドープして厚さ 90  $\mu$ m の Si ドープ GaN 結晶を成長させた以外は、実施例 2 3 と同様にして、窒化物半導体層 2 1 1 ~ 2 1 9 を成長させた。しかる後、反応容器からウェーハを取り出したところ、サファイア基板 1 1 と Si ドープ GaN 結晶との熱膨張係数差により、ウェーハが反っていた。そこで、このウェーハをサファイア基板 1 1 から研磨して、サファイア基板 1 1 、下地層 1 2 および選択成長マスク 1 3 を除去した。得られたフリーの GaN 結晶は、反りがなく、ほぼ平坦となっていた。

次に、実施例 2 3 と同様にして p 側コンタクト層 2 1 9 および p 側クラッド層 2 1 8 をリッジ形状にエッチングにより加工し、p 側電極 2 2 0 を形成し、絶縁膜 2 2 1 を形成した後、p パッド電極 2 2 2 を形成した。この場合、リッジストライプの位置は、選択成長マスク 1 3 が除去されているので、顕微鏡観察によつては、窓部に一致させることは困難であった。一方、露出された結晶欠陥が多い GaN 結晶 1 6 の裏面

のほぼ全面に  $T_i / A_1$  よりなる n 側電極 223a, 223b を設けた。しかる後、この構造を実施例 23 と同様に加工し、LD 素子を得た。これらの LD 素子も低閾値で室温で連続発振し、無作為抽出した 500 個の LD 素子のうち、1 万時間以上の寿命を示したもののは 70% 以上であった。

### 実施例 30

本実施例では、特に図 1A ~ 図 1C および図 5A ~ 図 5B が参考される。

C 面を正面として有し、A 面を構成する ORF 面を有する直径 2 インチのサファイア基板 11 を MOVPE 反応容器内にセットし、温度を 500 °C に設定して、キャリアガスとして水素ガスを用い、原料ガスとして TMG とアンモニアを用いて GaN よりなる低温バッファ層を 200 オングストロームの厚さに成長させ、その上に、温度 1050 °C で、アンドープ GaN 層を 4  $\mu$ m の厚さに成長させて 2 層構造の下地層 12 を形成した。

この下地層 12 を形成したウェーハを MOVPE 反応容器から取り出し、この下地層 12 の表面に、ストライプ状のフォトマスクを形成し、CVD 装置を用いて、各ストライプ幅 10  $\mu$ m、ストライプ間隔 2  $\mu$ m の多数の  $SiO_2$  ストライプよりなる第 1 の選択成長マスク 13 を 0.5  $\mu$ m の厚さに形成した。

選択成長マスク 13 を形成したウェーハを再度 MOVPE の反応容器内にセットし、温度を 1050 °C にして、アンモニアを 0.27 モル/分の流量で、TMG を 225 マイクロ

モル／分の流量で流し (V / III 比 = 1 2 0 0) 、アンドープ GaN 結晶 1 6 を  $30 \mu m$  の厚さに成長させた。このように V / III モル比を 2 0 0 0 以下に設定して GaN 結晶を成長させると、成長端面がマスク 1 3 の平面に対してほぼ垂直なファセットを構成しつつ GaN 結晶 1 5 がマスク 1 3 上を横方向に成長してゆくので、結晶欠陥が非常に少ない結晶 1 6 を得ることができる。成長した GaN 結晶 (MOVPE GaN 結晶) 1 6 は、均一な表面を有し、その表面領域を TEM で観察すると、窓 1 4 から伸びた結晶欠陥は GaN 結晶 1 6 内の途中で止まっており、表面にまで現れているものはほとんどなかった。

ついで、GaN 結晶 1 6 を成長させたウェーハを HVPE 装置に移送し、原料として Ga メタル、HCl ガスおよびアンモニアを用い、アンドープ GaN 結晶 1 7 (HVPE GaN 結晶) を  $200 \mu m$  の厚さに成長させた。得られた HVPE GaN 結晶 1 7 の表面領域の結晶欠陥の数を平面 TEM 観察により測定したところ、 $1 \times 10^4 / \text{cm}^2$  以下と、結晶性が非常に良好な GaN 結晶が得られていることが判明した。さらに、存在する極わずかな結晶欠陥も、平面に対しほぼ水平に延びる結晶欠陥だけであった。

HVPE GaN 結晶 1 7 を成長させたウェーハを研磨装置に移送し、ダイヤモンド研磨剤を用いて、サファイア基板 1 1 、下地層 1 2 、選択成長マスク 1 3 および MOVPE GaN 結晶 1 6 を除去し、HVPE GaN 結晶 1 7 の裏面を露出させ、総厚  $195 \mu m$  のフリーの GaN 結晶基板を得た。な

お、この結晶基板は、裏面の結晶欠陥も  $1 \times 10^5 / \text{cm}^2$  以下と少なかった。

### 実施例 3 1

H V P E G a N 結晶 1 7 を成長させる際に、原料ガスにシリコンガスを加え、最初に Si を  $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$  でドープしながら G a N を成長させ、成長させるに従って、シリコンガスの流量を減少させて、最後に Si を  $5 \times 10^{16} / \text{cm}^3$  でドープした G a N として成長させ、かくして Si 濃度勾配を設けた G a N を  $200 \mu \text{m}$  の厚さに成長させた以外は、実施例 3 0 と同様の手法によりフリーの G a N 結晶基板を得た。この G a N 結晶基板において、Si 量の少ない面は実施例 3 0 の結晶基板とほぼ同等の結晶欠陥数を有していた。

### 実施例 3 2

M O V P E G a N 結晶 1 6 を成長させる際に、原料ガスにシリコンガスを加え、最初に Si を  $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$  でドープしながら G a N を成長させ、成長させるに従って、シリコンガスの流量を減少させて、最後に Si を  $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  でドープした G a N を成長させて、Si 濃度勾配を設けた G a N を  $20 \mu \text{m}$  の厚さに成長させた以外は、実施例 3 0 と同様の手法により M O V P E G a N 結晶 1 6 を得た。続いて H V P E G a N 結晶を成長させる際に、Si を  $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  でドープした以外は、実施例 3 0 と同様の手法により Si ドープ H V P E G a N 結晶 1 7 を  $200 \mu \text{m}$  の厚さに成長させた。その後、サファイア基板 1 1 、下地層 1 2 および選択成長マスク 1 3 の全部を除去するとともに、M O V P

E G a N 結晶を  $1.5 \mu m$  の厚さだけ除去した。

以上のようにして得られた M O V P E G a N 結晶と H V P E G a N 結晶との 2 層構造の G a N 結晶基板は、 H V P E G a N 結晶の正面における結晶欠陥の数は実施例 3 0 の G a N 結晶基板ととほぼ同等であったが、 M O V P E G a N 結晶の裏面における結晶欠陥の数は、 H V P E G a N 結晶の正面における結晶欠陥の数よりも約 1 枠多かった。

### 実施例 3 3

本実施例では、図 1 2 が参照される。

実施例 3 0 で得られた H V P E G a N 結晶基板 (1000) の表面 (サファイア基板 1 1 等が研磨除去された裏面と反対側の面) の上に、原料ガスとしてアンモニアと T M G を用い、不純物ガスとしてシランガスを用いて、 $1050^{\circ}C$  で、 Si を  $3 \times 10^{-18} / cm^3$  でドープした G a N よりなる n 側コンタクト層 2 1 1 を  $4 \mu m$  の厚さに成長させた。

n 側コンタクト層 2 1 1 の上に、原料ガスとして T M G 、 T M I およびアンモニアを用い、温度を  $800^{\circ}C$  に設定して、 In 0.06 Ga 0.94 N よりなるクラック防止層 2 1 2 を  $0.15 \mu m$  の厚さに成長させた。

続いて、クラック防止層 2 1 2 の上に、 $1050^{\circ}C$  で、アンドープ Al 0.16 Ga 0.84 N よりなる厚さ 25 オングストロームの第 1 の層 (T M A 、 T M G およびアンモニアを用いる) と、 Si を  $1 \times 10^{-19} / cm^3$  でドープした n 型 G a N よりなる厚さ 25 オングストロームの第 2 の層 (T M G 、アンモニアおよびシランを用いる) とを交互に成長させて総

厚  $1.2 \mu m$  の超格子構造の n 側クラッド層 213 を成長させた。

ついで、n 側クラッド層 213 の上に、TMG およびアンモニアを用い、 $1050^{\circ}C$  で、アンドープ GaN よりなる n 側光ガイド層 214 を  $0.1 \mu m$  の厚さに成長させた。

続いて、温度を  $800^{\circ}C$  に設定して、アンドープ  $In_{0.01}Ga_{0.95}N$  よりなる厚さ 100 オングストロームの障壁層と、アンドープ  $In_{0.2}Ga_{0.8}N$  よりなる厚さ 40 オングストロームの井戸層とを 3 回交互に成長させ、最後に障壁層で終わる総厚 520 オングストロームの MQW 構造の活性層 215 を成長させた。

ついで、温度を  $1050^{\circ}C$  に上げ、TMG、TMA、アンモニアおよび  $Cp_2Mg$  を用い、Mg を  $1 \times 10^{20}/cm^3$  でドープした p 型  $Al_{0.3}Ga_{0.7}N$  よりなる p 側キャップ層 216 を 300 オングストロームの厚さに成長させた。

次に、p 側キャップ層 216 の上に、Mg を  $5 \times 10^{16}/cm^3$  でドープした GaN よりなる p 側光ガイド層 217 を  $0.1 \mu m$  の厚さに成長させた。

続いて、アンドープ  $Al_{0.16}Ga_{0.84}N$  よりなる厚さ 25 オングストロームの第 1 の層と、Mg を  $1 \times 10^{19}/cm^3$  でドープした GaN よりなる厚さ 25 オングストロームの第 2 の層を交互に成長させ、総厚  $0.6 \mu m$  の超格子構造の p 側クラッド層 218 を成長させた。

最後に、Mg を  $1 \times 10^{20}/cm^3$  でドープした p 型 GaN よりなる p 側コンタクト層 219 を 150 オングストロ

ームの厚さに成長させた。

以上のようにして窒化物半導体層を成長させたウェーハを反応容器から取り出し、最上層のp側コンタクト層219の表面にSiO<sub>2</sub>保護膜を形成して、RIEにより、SiCl<sub>4</sub>ガスによりウェーハをエッチングし、n側電極を形成すべきn側コンタクト層211の表面を露出させる。

次に、最上層のp側コンタクト層29に所定の形状のマスクを適用し、p側コンタクト層219およびp側クラッド層218をエッチングして、1μmの幅を有するリッジストライプを形成後、リッジの側面およびp側クラッド層218の露出表面にZrO<sub>2</sub>絶縁膜221を、p側コンタクト層219の頂部が露出するように形成し、その絶縁膜221を介して、p側コンタクト層219と電気的に接続した広いp側電極220を形成した。一方、エッチングにより露出させたn側コンタクト層211の表面にn側電極223を形成した。

以上のようにして得られたウェーハのGaN結晶基板1000を研磨して薄くした後、GaN結晶基板1000を劈開し、その劈開面にLD素子の共振面を形成した。劈開後、各LD素子をチップとして分離し、GaN結晶基板1000の裏面をヒートシンクに設置した。このLD素子は、閾値電流密度1.5kA/cm<sup>2</sup>において室温で連続的なレーザ発振を示し、20mWの出力において1000時間以上の寿命を示した。

なお、本実施例では、実施例30で得られた基板を用いてLD素子を作製したが、同一面側からn、p両方の電極を取

り出す構造とする場合でも、実施例3 1 および実施例3 2 で得られた、n型不純物に濃度勾配を設けた窒化物半導体基板を用いることができる。この場合、n側コンタクト層2 1 1 は不要となり、エッチングにより濃度勾配を設けたM O V P E 結晶またはH V P E 結晶を露出させ、その露出面にn側電極2 2 3 を形成することができる。

#### 実施例3 4

実施例3 1 で得られた濃度勾配をもってS i がドープされたH V P E G a N 結晶の表面（サファイア基板1 1 等が除去された裏面と反対側の面）に、n側コンタクト層2 1 1 を形成することなく、実施例3 3 と同様にして、クラック防止層2 1 2 、n側クラッド層2 1 3 、n側光ガイド層2 1 4 、活性層2 1 5 、p側キャップ層2 1 6 、p側光ガイド層2 1 7 、p側クラッド層2 1 8 およびp側コンタクト層2 1 9 を順次成長させた。

続いて、実施例3 3 と同様にして、p側コンタクト層2 1 9 およびp側クラッド層2 1 8 をエッチングして、1  $\mu$  m 幅のリッジストライプを作製し、絶縁膜2 2 1 を形成し、p側電極2 2 0 をp側コンタクト層上に形成し、一方、n側電極2 2 3 をG a N 結晶基板の裏面に形成した。しかる後、G a N 結晶基板を裏面から、劈開できる厚さまで研磨し、実施例3 3 と同様にして劈開し、L D 素子を得た。本実施例では、G a N 結晶基板を研磨しても濃度勾配が設けられているため、露出する面は常に窒化物半導体基板の中で高濃度にn型不純物がドープされた面となる。得られたL D 素子は、実施例3

3とほぼ同等の特性を有していた。

### 実施例 3 5

本実施例では、図 7 A～図 7 D が参考される。

C面を正面として有し、A面を構成するORF面を有するサファイア基板 1 1 をMOVPE反応容器内にセットした。温度を 510 °C に設定して、キャリアガスとして水素を用い、原料ガスとしてアンモニアと TMG とを用いて、サファイア基板 1 1 上に GaN よりなる低温バッファ層 1 2 を約 200 オンゲストロームの厚さに成長させた。この下地層 1 2 の上に、温度 1050 °C で、原料ガスとして TMG およびアンモニアを用い、ドーパントガスとしてシランガスを用いて、Si を  $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$  でドープした GaN 層 7 1 を 2 μm の厚さに成長させた。

しかる後、GaN 層 7 1 の上に、ストライプ状のフォトマスクを形成し、スパッタ装置により、ストライプ幅 1.5 μm、ストライプ間隔 3 μm で第 1 の二酸化ケイ素ストライプを 1 μm の厚さに形成した。続いて、RIE 装置により、GaN 層 7 1 の途中の深さまでエッチングして溝 7 2 を形成した。GaN 層 7 1 は、溝 7 2 の側面および底面においてのみ露出していた。なお、各二酸化ケイ素ストライプは、サファイア基板 1 1 の ORF 面に対して垂直な方向に延びるものであった。

こうして溝 7 2 を形成した後、スパッタ装置を用いて、得られた構造の、第 1 の二酸化ケイ素マスク、溝 7 2 の側面および底面を含む全面に第 2 の二酸化ケイ素を形成した後、こ

の第2の二酸化ケイ素層を溝72の底面上の部分および第1の二酸化ケイ素ストライプ上の部分を除き、溝72の側面上の部分のみをCF<sub>4</sub>とO<sub>2</sub>ガスの混合ガスをエッティングガスとして用てエッティングした。かくして、相隣る溝72の間の壁ウェブには、第1および第2の二酸化ケイ素からなる第1の成長制御マスク73を、溝73の底部には、第2の二酸化ケイ素からなる第2の成長制御マスク74をを形成した。

GaN層71に溝72並びに第1および第2の成長制御マスク73および74を形成したウェーハをMOVPE反応容器内にセットし、1050°Cで、原料ガスとしてTMGおよびアンモニアを用い、ドーパントガスとしてシランガスを用いて、Siを $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ でドープしたGaN結晶76を30μmの厚さに成長させた。

このようにしてSiドープGaN結晶76を成長させたウェーハを反応容器から取り出した。

一方、比較のため、サファイア基板11上にバッファ層12を成長させた後、その上にGaN層71を30μmの厚さに形成して比較のGaN基板を得た。

両GaN基板の結晶欠陥の数を平面TEM観察により測定したところ、結晶欠陥の数は、実施例35のGaN基板が $6 \times 10^6/\text{cm}^2$ であったのに対し、比較のGaN基板は $1 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ であった。

### 実施例36

実施例35の手法により、サファイア基板11の上に下地層12とSiドープGaN層71を成長させた。GaN層7

100

1にダイシングにより実施例35と同様の溝72を形成した。得られた構造の全面に二酸化ケイ素層を形成し、溝72の側面上の二酸化ケイ素のみをエッチングにより除去し、溝72間の壁の頂面を覆う第1の成長制御マスク73と溝72の底部を覆う第2の成長制御マスク74を形成し、溝72の側面においてのみGaN層71を露出させた。このウェーハを用いて、実施例35と同様の手法により、SiドープGaN結晶76を成長させた。得られたGaN結晶基板76の結晶欠陥の数を測定した結果、実施例35と同様に良好な結果が得られた。

### 実施例37

GaN層71のエッチングをサファイア基板11に至るまで行った以外は、実施例35と同様の手法により、SiドープGaN結晶76を成長させた。このGaN結晶は、実施例35の結晶と同様に結晶欠陥の少ないものであった。

### 実施例38

本実施例では、図8Aおよび図8Cが参照される。

実施例35の手法と同様の手法により、SiドープGaN結晶76を200μmの厚さに成長させた。このウェーハからサファイア基板11、下地層12、GaN層71並びに成長制御マスク73および74を研磨により除去し、フリーのSiドープGaN結晶基板を得た。

このSiドープGaN結晶基板（基板1000）をMOVPE装置のMOVPE反応容器内にセットし、1050°Cで、基板の表面上にSiを $1 \times 10^{-18}/\text{cm}^3$ でドープしたG

a N よりなる高温バッファ層 8 1 を成長させた。

引き続き、この高温バッファ層 8 1 の上に、厚さ 20 オングストロームの単一量子井戸構造の In<sub>0.4</sub> Ga<sub>0.6</sub> N 活性層 8 2 、厚さ 0.3 μm の Mg を 1 × 10<sup>20</sup> / cm<sup>3</sup> でドープした Al<sub>0.2</sub> Ga<sub>0.8</sub> N よりなる p 側クラッド層 8 3 、厚さ 0.5 μm の Mg を 1 × 10<sup>20</sup> / cm<sup>3</sup> でドープした GaN よりなる p 側コンタクト層 8 4 を順に成長させた。

こうして窒化物半導体層を形成したウェーハを反応容器から取出し、窒素雰囲気中で 600 °C でアニーリングして、p 側クラッド層 8 3 、p 側コンタクト層 8 4 を低抵抗化した。その後、p 側コンタクト層 8 4 側からエッチングを行い、GaN 結晶基板 1000 の表面を露出させた。

エッチング後、p 側コンタクト層 8 4 の表面のほぼ全面に Ni / Au よりなる透光性の p 電極 8 5 を 200 オングストロームの厚さに形成し、その p 電極 8 5 の上に、ボンディング用のパッド電極 8 6 を 0.5 μm の厚さに形成した。

しかる後、GaN 結晶基板 1000 の裏面全面に、n 電極 8 7 を 0.5 μm の厚さに形成した。

得られたウェーハを n 電極 8 7 側からスクライブし、GaN 基板 1000 の M 面 ((1̄100) 面) と、その M 面に垂直な面で劈開し、300 μm 角の LED チップを得た。この LED は 20 mA において、520 nm の緑色発光を示し、従来のサファイア基板上に窒化物半導体素子構造を成長されたものに比較して、出力は 2 倍以上、静電耐圧も 2 倍以上と、非常に優れた特性を示した。

## 実施例 3 9

本実施例では、図 10 が参照される。

実施例 3 5 の手法と同様の手法により、Si ドープ GaN 結晶 7 6 を 200 μm の厚さに成長させた。このウェーハからサファイア基板 1 1 、下地層 1 2 、GaN 層 7 1 並びに成長制御マスク 7 3 および 7 4 を研磨により除去し、フリーの Si ドープ GaN 結晶基板を得た。

この Si ドープ GaN 結晶基板（基板 1 0 0 0 ）を MOVPE 装置の MOVPE 反応容器内にセットし、バッファ層 2 1 1 およびクラック防止層 2 1 2 を形成することなく、Si ドープ GaN 結晶基板 1 0 0 0 の表面上に、Si を  $1 \times 1 0^{19} / \text{cm}^3$  でドープした n 型 Al 0.2 Ga 0.8 N よりなる厚さ 20 オングストロームの第 1 の層と、アンドープ GaN よりなる厚さ 20 オングストロームの第 2 の層とを交互に 100 層成長させて、総厚 0.4 μm の超格子構造構造の n 側クラッド層 2 1 3 を形成した。

続いて、n 側クラッド層 2 1 3 上に、Si を  $1 \times 1 0^{17} / \text{cm}^3$  でドープした n 型 GaN よりなる n 側光ガイド層 2 1 4 を 0.1 μm の厚さに成長させた。

ついで、Si を  $1 \times 1 0^{17} / \text{cm}^3$  でドープした In 0.2 Ga 0.8 N よりなる厚さ 25 オングストロームの井戸層と、Si を  $1 \times 1 0^{17} / \text{cm}^3$  でドープした厚さ 50 オングストロームの In 0.01 Ga 0.95 N よりなる障壁層とを交互に成長させて、総厚 175 オングストロームの多重量子井戸（MQW）構造の活性層 2 1 5 を形成した。

次に、バンドギャップエネルギーがp側光ガイド層217よりも大きく、かつ活性層215よりも大きい、Mgを $1 \times 10^{-20}/\text{cm}^3$ でドープしたp型Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nよりなるp側キャップ層216を300オングストロームの厚さに成長させた。

ついで、バンドギャップエネルギーがp側キャップ層216より小さい、Mgを $1 \times 10^{-18}/\text{cm}^3$ でドープしたp型GaNよりなるp側光ガイド層217を0.1μmの厚さに成長させた。

しかる後、Mgを $1 \times 10^{-20}/\text{cm}^3$ でドープしたp型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Nよりなる厚さ20オングストロームの第1の層と、Mgを $1 \times 10^{-20}/\text{cm}^3$ でドープしたp型GaNよりなる厚さ20オングストロームの第2の層とを交互に成長させて、総厚0.4μmの超格子構造のp側クラッド層218を形成した。

最後に、Mgを $2 \times 10^{-20}/\text{cm}^3$ でドープしたp型GaNよりなるp側コンタクト層219を150オングストロームの厚さに成長させた。

こうして窒化物半導体層を形成したウェーハを、反応容器内において、窒素雰囲気中、700°Cでアニーリングし、p型層をさらに低抵抗化した。アニーリング後、ウェーハを反応容器から取り出し、RIE装置により最上層のp型コンタクト層219とp型クラッド層218とをエッティングして、4μmのストライプ幅を有するリッジを得、リッジ頂面の全面にNi/Auよりなるp側電極220を形成した。次に、

p 電極 220 を除く p 側クラッド層 48 、コンタクト層 49 の露出面に  $\text{SiO}_2$  絶縁膜 221 を形成し、この絶縁膜 221 を介して p 電極 220 と電気的に接続したパッド電極 222 を形成した。

しかる後、GaN 結晶基板 1000 の裏面ほぼ全面に、Ti / Al よりなる n 側電極 223 を  $0.5 \mu\text{m}$  の厚さに形成し、その上にヒートシンクとのメタライゼーション用に Au / Sn よりなる薄膜を形成した。

その後、ウェーハを n 電極 223 からスクライブし、GaN 結晶 1000 の M 面 ((1100) 面) ; 図 3 の六角柱の側面に相当する面) で GaN 基板 1000 をバー状に劈開し、共振面を作製した。共振面の両方あるいはどちらか一方に  $\text{SiO}_2$  と  $\text{TiO}_2$  との誘電体多層膜を形成し、最後に p 電極に平行な方向で、バーを切断してレーザチップとした。次にチップをフェースアップ (基板とヒートシンクとが対向した状態) でヒートシンクに設置し、パッド電極 222 をワイヤーボンディングした。この LD 素子を室温でレーザ発振させたところ、閾値電流密度  $2.0 \text{ kA/cm}^2$  、閾値電圧  $4.0 \text{ V}$  で、発振波長  $405 \text{ nm}$  の連続発振が確認され、1000 時間以上の寿命を示した。

#### 実施例 40

本実施例では、図 8 が参考される。

GaN 結晶を成長させる際に Si をドープしなかった以外は実施例 35 と同じ手法によりアンドープ GaN 結晶 76 を成長させた。この GaN 結晶 76 (基板 1000) は、サフ

アイア基板 1 1 に支持された状態で以下の素子構造の作製に使用した。

基板 1 0 0 0 上に、Si を  $1 \times 10^{-19} / \text{cm}^3$  でドープした n 型 Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N よりなる厚さ 20 オングストロームの第 1 の層と、アンドープの GaN よりなる厚さ 20 オングストロームの第 2 の層とを交互に 100 層成長させて、総厚 0.4  $\mu\text{m}$  の超格子構造の n 側クラッド層 8 1 を形成した。

ついで、n 側クラッド層 8 1 の上に、厚さ 20 オングストロームの単一量子井戸構造の In<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>N 活性層 8 2、厚さ 0.3  $\mu\text{m}$  の Mg を  $1 \times 10^{-20} / \text{cm}^3$  でドープした Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N よりなる p 側クラッド層 8 3、厚さ 0.5  $\mu\text{m}$  の Mg を  $1 \times 10^{-20} / \text{cm}^3$  でドープした GaN よりなる p 側コンタクト層 8 4 を順に成長させた。そして p 側コンタクト層 8 4 からエッチングを行い n 側クラッド層 8 1 の表面を露出させ、その表面に n 側電極 8 7 を形成し、一方 p 側コンタクト層 8 4 のほぼ全面には透光性の p 側電極 8 5 を形成し、その上に、ボンディング用のパッド電極 8 6 を形成した。最後に、サファイア基板を裏面からその厚さが 50  $\mu\text{m}$  程度になるまで研磨して薄くした後、研磨面側をスクライブして 350  $\mu\text{m}$  角の素子を得た。

得られた LED 素子は実施例 3 8 の LED 素子に比較して、出力は約 1.5 倍、静電耐圧も約 1.5 倍に向上した。

## 請求の範囲

1. (a) 主面を有し、窒化物半導体とは異なる材料で形成された異種基板と該異種基板の主面上に設けられた窒化物半導体で形成された下地層とからなる支持体の上に、該支持体の下地層の表面を選択的に露出させる複数の第1の窓を備えた第1の選択成長マスクを形成する工程、および  
(b) ガス状3族元素源およびガス状窒素源を用いて、窒化物半導体を、該窓から露出した該下地層の表面から、相隣る窓において成長する窒化物半導体が選択成長マスクの上表面において合体するまで成長させる工程  
を包含する窒化物半導体の成長方法。
2. 該第1の選択成長マスクで覆われた該下地層の部分の合計表面積が、該第1の窓から露出された該下地層の部分の合計表面積よりも大きい請求項1記載の方法。
3. 該第1の選択成長マスクが、互いに離間し、間に該第1の窓を構成する平行に延びる複数の個別ストライプにより構成されている請求項2記載の方法。
4. それぞれの該ストライプの幅とそれぞれの該第1の窓の幅の比が、1を超える、20以下である請求項3記載の方法。
5. それぞれの該ストライプの幅とそれぞれの該第1の窓の幅の比が、1を超える、10以下である請求項4記載の方法。
6. それぞれの該第1の窓の幅が、8μm以下で、0.1μm以上である請求項3記載の方法。
7. それぞれの該第1の窓の幅が、5μm以下で、0.1μm以上である請求項6記載の方法。

8. それぞれの該ストライプが、0.01ないし5 $\mu$ mの厚さを有する請求項3記載の方法。

9. 該異種基板が、その主面が(0001)面を構成するサファイア基板であり、各ストライプが、サファイアの(11 $\bar{2}$ 0)面に対して垂直な方向に延びる請求項3記載の方法。

10. 該異種基板が、オフアングルされた主面を有する請求項9記載の方法。

11. 該異種基板が、ステップ状にオフアングルされた主面を有する請求項10記載の方法。

12. 該異種基板が、その主面が(11 $\bar{2}$ 0)面を構成するサファイア基板であり、各ストライプが、サファイアの(1 $\bar{1}$ 02)面に対して垂直な方向に延びる請求項3記載の方法。

13. 該異種基板が、オフアングルされた主面を有する請求項12記載の方法。

14. 該異種基板が、ステップ状にオフアングルされた主面を有する請求項13記載の方法。

15. 該異種基板が、その主面が(111)面を構成するスピネル基板であり、各ストライプが、スピネルの(110)面に対して垂直な方向に延びる請求項3記載の方法。

16. 工程(b)が、該第1の窒化物半導体の成長中にn型不純物をドープすることをさらに含む請求項1記載の方法。

17. 該異種基板から離れるにつれドープ濃度が小さくなるよう該n型不純物がドープされる請求項16記載の方法。

18. ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比2000以下で供給する請求項1ないし17のいずれか1項記載の方

法。

19. ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比1800以下で供給する請求項18記載の方法。

20. ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比1500以下で供給する請求項18記載の方法。

21. ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比10以上で供給する請求項18記載の方法。

22. ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比30以上で供給する請求項21記載の方法。

23. 工程(b)における第1の窒化物半導体の成長を有機金属気相成長法で行う請求項18記載の方法。

24. 窒化物半導体の成長を50ないし400 Torrの減圧下で行う請求項23記載の方法。

25. 工程(b)における第1の窒化物半導体の成長を有機金属気相成長法により行い、工程(b)で成長された該第1の窒化物半導体の上に、ハライド気相成長法により第2の窒化物半導体を成長させる工程(c)をさらに含む請求項1記載の方法。

26. 該第1の選択成長マスクで覆われた該下地層の部分の合計表面積が、該第1の窓から露出された該下地層の部分の合計表面積よりも大きい請求項25記載の方法。

27. 該第1の選択成長マスクが、互いに離間し、間に該第1の窓を構成する平行に延びる複数の個別ストライプから構成される請求項25記載の方法。

28. それぞれの該ストライプの幅とそれぞれの該第1の窓

の幅の比が、1を超える、20以下である請求項27記載の方法。

29. それぞれの該ストライプの幅とそれぞれの該第1の窓の幅の比が、1を超える、10以下である請求項28記載の方法。

30. それぞれの該第1の窓の幅が、 $8 \mu m$ 以下で、 $0.1 \mu m$ 以上である請求項28記載の方法。

31. それぞれの該第1の窓の幅が、 $5 \mu m$ 以下で、 $0.1 \mu m$ 以上である請求項28記載の方法。

32. 各ストライプが、 $0.01$ ないし $5 \mu m$ の厚さを有する請求項27記載の方法。

33. 該異種基板が、その主面が(0001)面を構成するサファイア基板であり、各ストライプが、サファイアの(11 $\bar{2}$ 0)面に対して垂直な方向に延びる請求項27記載の方法。

34. 該異種基板が、オフアングルされた主面を有する請求項33記載の方法。

35. 該異種基板が、ステップ状にオフアングルされた主面を有する請求項34記載の方法。

36. 該異種基板が、その主面が(11 $\bar{2}$ 0)面を構成するサファイア基板であり、各ストライプが、サファイアの(1 $\bar{1}$ 02)面に対して垂直な方向に延びる請求項35記載の方法。

37. 該異種基板が、オフアングルされた主面を有する請求項36記載の方法。

38. 該異種基板が、ステップ状にオフアングルされた主面

を有する請求項 3 7 記載の方法。

3 9 . 該異種基板が、その正面が (111) 面を構成するスピネル基板であり、各ストライプが、スピネルの (110) 面に対して垂直な方向に延びる請求項 3 5 記載の方法。

4 0 . 工程 (b) および／または工程 (c) が、該窒化物半導体の成長中に n 型不純物をドープすることをさらに含む請求項 2 5 記載の方法。

4 1 . 該異種基板から離れるにつれドープ濃度が小さくなるように該 n 型不純物がドープされる請求項 4 0 記載の方法。

4 2 . ガス状窒素源とガス状 3 族元素源とをモル比 2 0 0 以下で供給する請求項 2 5 ないし 4 1 のいずれか 1 項記載の方法。

4 3 . ガス状窒素源とガス状 3 族元素源とをモル比 1 8 0 以下で供給する請求項 4 2 記載の方法。

4 4 . ガス状窒素源とガス状 3 族元素源とをモル比 1 5 0 以下で供給する請求項 4 2 記載の方法。

4 5 . ガス状窒素源とガス状 3 族元素源とをモル比 1 0 以上で供給する請求項 4 2 記載の方法。

4 6 . ガス状窒素源とガス状 3 族元素源とをモル比 3 0 以上で供給する請求項 4 2 記載の方法。

4 7 . 第 1 の窒化物半導体の成長を 5 0 ないし 4 0 0 Torr の減圧下で行う請求項 4 2 記載の方法。

4 8 . 工程 (b) で成長された該第 1 の窒化物半導体の上に、該第 1 の窒化物半導体の表面を選択的に露出させる複数の第 2 窓を備えた第 2 の選択成長マスクを形成する工程

(c) および

ガス状3族元素源およびガス状窒素源を用いて、第2の窒化物半導体を、該第2の窓から露出した該第1の窒化物半導体の表面から、相隣る窓において成長する該第2の窒化物半導体が第2の選択成長マスクの上表面において合体するまで成長させる工程 (d)

をさらに包含する請求項1記載の窒化物半導体の成長方法。

4 9. 該第1の選択成長マスクで覆われた該下地層の部分の合計表面積が、該第1の窓から露出された該下地層の部分の合計表面積よりも大きく、該第2の選択成長マスクで覆われた該第1の窒化物半導体の部分の合計表面積が、該第2の窓から露出された該第1の窒化物半導体の部分の合計表面積よりも大きい請求項4 8記載の方法。

5 0. 第1および第2の選択成長マスクが、互いに離間し、間に該窓を構成する平行に延びる複数の個別ストライプによりそれぞれ構成されている請求項4 9記載の方法。

5 1. それぞれの該ストライプの幅とそれぞれの該窓の幅の比が、1を超える、20以下である請求項5 0記載の方法。

5 2. それぞれの該ストライプの幅とそれぞれの該窓の幅の比が、1を超える10以下である請求項5 1記載の方法。

5 3. 該窓の幅が  $8 \mu m$  以下で、 $0.1 \mu m$  以上である請求項5 1記載の方法。

5 4. 該窓の幅が  $5 \mu m$  以下で、 $0.1 \mu m$  以上である請求項5 3記載の方法。

5 5. 各ストライプが、 $0.01$ ないし  $5 \mu m$  の厚さを有す

る請求項 5 0 記載の方法。

5 6. 該異種基板が、その主面が (0 0 0 1) 面を構成するサファイア基板であり、各ストライプが、サファイアの (11 $\bar{2}$ 0) 面に対して垂直な方向に延びる請求項 5 0 記載の方法。

5 7. 該異種基板が、オフアングルされた主面を有する請求項 5 6 記載の方法。

5 8. 該異種基板が、ステップ状にオフアングルされた主面を有する請求項 5 7 記載の方法。

5 9. 該異種基板が、その主面が (11 $\bar{2}$ 0) 面を構成するサファイア基板であり、各ストライプが、サファイアの (1 $\bar{1}$ 02) 面に対して垂直な方向に延びる請求項 5 0 記載の方法。

6 0. 該異種基板が、オフアングルされた主面を有する請求項 5 9 記載の方法。

6 1. 該異種基板が、ステップ状にオフアングルされた主面を有する請求項 6 0 記載の方法。

6 2. 該異種基板が、その主面が (1 1 1) 面を構成するスピネル基板であり、各ストライプが、スピネルの (1 1 0) 面に対して垂直な方向に延びる請求項 5 0 記載の方法。

6 3. 工程 (b) および／または工程 (d) が、該窒化物半導体の成長中に n 型不純物をドープすることをさらに含む請求項 4 8 記載の方法。

6 4. 該異種基板から離れるにつれドープ濃度が小さくなるように該 n 型不純物がドープされる請求項 6 3 記載の方法。

6 5. 工程 (b) および／または工程 (d) において、ガス

状窒素源とガス状3族元素源とをモル比2000以下で供給する請求項48ないし64のいずれか1項記載の方法。

66. ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比1800以下で供給する請求項65記載の方法。

67. ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比1500以下で供給する請求項65記載の方法。

68. ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比10以上で供給する請求項65記載の方法。

69. ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比30以上で供給する請求項65記載の方法。

70. 工程(b)および/または工程(d)における窒化物半導体の成長を有機金属気相成長法で行う請求項65記載の方法。

71. 工程(b)および/または工程(d)における窒化物半導体の成長を50ないし400 Torrの減圧下で行う請求項70記載の方法。

72. (a) 主面を有し、窒化物半導体とは異なる材料で形成された異種基板を包含する支持体の上に、該支持体表面を部分的に露出させる複数の第1の窓を備えた第1の選択成長マスクを、当該第1の選択成長マスクで覆われた支持体の部分の表面積の合計が当該第1の窓から露出された支持体の部分の表面積の合計よりも大きくなるように形成する工程、および

(b) ガス状3族元素源およびガス状窒素源を用いて、第1の窒化物半導体を、該窓から露出した該支持体の表

面から、相隣る窓において成長する窒化物半導体が選択成長マスクの上表面において合体するまで成長させる工程を包含する窒化物半導体の成長方法。

7 3. 該第1の選択成長マスクが、互いに離間し、間に該第1の窓を構成する平行に延びる複数の個別ストライプにより構成されている請求項7 2記載の方法。

7 4. それぞれの該ストライプの幅とそれぞれの該第1の窓の幅の比が、20以下である請求項7 3記載の方法。

7 5. それぞれの該ストライプの幅とそれぞれの該第1の窓の幅の比が、10以下である請求項7 3記載の方法。

7 6. それぞれの該第1の窓の幅が、 $8 \mu m$ 以下で、 $0.1 \mu m$ 以上である請求項7 4記載の方法。

7 7. それぞれの該第1の窓の幅が、 $5 \mu m$ 以下で、 $0.1 \mu m$ 以上である請求項7 4記載の方法。

7 8. それぞれの該ストライプが、 $0.01$ ないし $5 \mu m$ の厚さを有する請求項7 3記載の方法。

7 9. 該異種基板が、その主面が(0001)面を構成するサファイア基板であり、各ストライプが、サファイアの(11 $\bar{2}$ 0)面に対して垂直な方向に延びる請求項7 3記載の方法。

8 0. 該異種基板が、オフアングルされた主面を有する請求項7 9記載の方法。

8 1. 該異種基板が、ステップ状にオフアングルされた主面を有する請求項8 0記載の方法。

8 2. 該異種基板が、その主面が(11 $\bar{2}$ 0)面を構成するサフ

アイア基板であり、各ストライプが、サファイアの (1 $\bar{1}$ 02) 面に対して垂直な方向に延びる請求項 7 3 記載の方法。

8 3. 該異種基板が、オフアングルされた主面を有する請求項 8 2 記載の方法。

8 4. 該異種基板が、ステップ状にオフアングルされた主面を有する請求項 8 3 記載の方法。

8 5. 該異種基板が、その主面が (1 1 1) 面を構成するスピネル基板であり、各ストライプが、スピネルの (1 1 0) 面に対して垂直な方向に延びる請求項 7 3 記載の方法。

8 6. 工程 (b) が、該第 1 の窒化物半導体の成長中に n 型不純物をドープすることをさらに含む請求項 7 2 記載の方法。

8 7. 該異種基板から離れるにつれドープ濃度が小さくなるように該 n 型不純物がドープされる請求項 8 6 記載の方法。

8 8. ガス状窒素源とガス状 3 族元素源とをモル比 2 0 0 0 以下で供給する請求項 7 2 ないし 8 7 のいずれか 1 項記載の方法。

8 9. ガス状窒素源とガス状 3 族元素源とをモル比 1 8 0 0 以下で供給する請求項 8 8 記載の方法。

9 0. ガス状窒素源とガス状 3 族元素源とをモル比 1 5 0 0 以下で供給する請求項 8 8 記載の方法。

9 1. ガス状窒素源とガス状 3 族元素源とをモル比 1 0 以上で供給する請求項 8 8 記載の方法。

9 2. ガス状窒素源とガス状 3 族元素源とをモル比 3 0 以上で供給する請求項 8 8 記載の方法。

9 3. 工程 (b) における第 1 の窒化物半導体の成長を有機

金属気相成長法で行う請求項 8 8 記載の方法。

9 4 . 壕化物半導体の成長を 5 0 ないし 4 0 0 Torr の減圧下で行う請求項 9 3 記載の方法。

9 5 . 工程 (b) における第 1 の塙化物半導体の成長を有機金属気相成長法により行い、工程 (b) で成長された該第 1 の塙化物半導体の上に、ハライド気相成長法により第 2 の塙化物半導体を成長させる工程 (c) をさらに含む請求項 7 2 記載の方法。

9 6 . 該第 1 の選択成長マスクが、互いに離間し、間に該第 1 の窓を構成する平行に延びる複数の個別ストライプから構成される請求項 9 5 記載の方法。

9 7 . それぞれの該ストライプの幅とそれぞれの該第 1 の窓の幅の比が、2 0 以下である請求項 9 6 記載の方法。

9 8 . それぞれの該ストライプの幅とそれぞれの該第 1 の窓の幅の比が、1 0 以下である請求項 9 6 記載の方法。

9 9 . それぞれの該第 1 の窓の幅が、8  $\mu$  m 以下で、0 . 1  $\mu$  m 以上である請求項 9 6 記載の方法。

1 0 0 . それぞれの該第 1 の窓の幅が、5  $\mu$  m 以下で、0 . 1  $\mu$  m 以上である請求項 9 6 記載の方法。

1 0 1 . 各ストライプが、0 . 0 1 ないし 5  $\mu$  m の厚さを有する請求項 9 6 記載の方法。

1 0 2 . 該異種基板が、その主面が (0 0 0 1) 面を構成するサファイア基板であり、各ストライプが、サファイアの (11 $\overline{2}$ 0) 面に対して垂直な方向に延びる請求項 9 6 記載の方法。

103. 該異種基板が、オフアングルされた主面を有する請求項102記載の方法。

104. 該異種基板が、ステップ状にオフアングルされた主面を有する請求項103記載の方法。

105. 該異種基板が、その主面が(11 $\overline{2}$ 0)面を構成するサファイア基板であり、各ストライプが、サファイアの(1 $\overline{1}$ 02)面に対して垂直な方向に延びる請求項96記載の方法。

106. 該異種基板が、オフアングルされた主面を有する請求項105記載の方法。

107. 該異種基板が、ステップ状にオフアングルされた主面を有する請求項106記載の方法。

108. 該異種基板が、その主面が(111)面を構成するスピネル基板であり、各ストライプが、スピネルの(110)面に対して垂直な方向に延びる請求項96記載の方法。

109. 工程(b)および/または工程(c)が、該窒化物半導体の成長中にn型不純物をドープすることをさらに含む請求項95記載の方法。

110. 該異種基板から離れるにつれドープ濃度が小さくなるように該n型不純物がドープされる請求項109記載の方法。

111. ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比200以下で供給する請求項95ないし110のいずれか1項記載の方法。

112. ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比180以下で供給する請求項111記載の方法。

1 1 3. ガス状窒素源とガス状 3 族元素源とをモル比 1 5 0 以下で供給する請求項 1 1 1 記載の方法。

1 1 4. ガス状窒素源とガス状 3 族元素源とをモル比 1 0 以上で供給する請求項 1 1 1 記載の方法。

1 1 5. ガス状窒素源とガス状 3 族元素源とをモル比 3 0 以上で供給する請求項 1 1 1 記載の方法。

1 1 6. 第 1 の窒化物半導体の成長を 5 0 ないし 4 0 0 Torr の減圧下で行う請求項 1 1 1 記載の方法。

1 1 7. 工程 (b) で成長された該第 1 の窒化物半導体の上に、該第 1 の窒化物半導体の表面を選択的に露出させる複数の第 2 窓を備えた第 2 の選択成長マスクを形成する工程 (c) 、および

ガス状 3 族元素源およびガス状窒素源を用いて、第 2 の窒化物半導体を、該第 2 の窓から露出した該第 1 の窒化物半導体の表面から、相隣る窓において成長する該第 2 の窒化物半導体が第 2 の選択成長マスクの上表面において合体するまで成長させる工程 (d)

をさらに包含する請求項 7 2 記載の窒化物半導体の成長方法。

1 1 8. 該第 2 の選択成長マスクで覆われた該第 1 の窒化物半導体の部分の合計表面積が、該第 2 の窓から露出された該第 1 の窒化物半導体の部分の合計表面積よりも大きい請求項 1 1 7 記載の方法。

1 1 9. 第 1 および第 2 の選択成長マスクが、互いに離間し、間に該窓を構成する平行に延びる複数の個別ストライプによりそれぞれ構成されている請求項 1 1 8 記載の方法。

1 2 0 . それぞれの該ストライプの幅とそれぞれの該窓の幅の比が、20以下である請求項1 1 9記載の方法。

1 2 1 . それぞれの該ストライプの幅とそれぞれの該窓の幅の比が、10以下である請求項1 1 9記載の方法。

1 2 2 . 該窓の幅が  $8 \mu m$  以下で、 $0.1 \mu m$  以上である請求項1 2 0記載の方法。

1 2 3 . 該窓の幅が  $5 \mu m$  以下で、 $0.1 \mu m$  以上である請求項1 2 0記載の方法。

1 2 4 . 各ストライプが、0.01ないし  $5 \mu m$  の厚さを有する請求項1 1 9記載の方法。

1 2 5 . 該異種基板が、その主面が(0001)面を構成するサファイア基板であり、各ストライプが、サファイアの(11 $\bar{2}$ 0)面に対して垂直な方向に延びる請求項1 1 9記載の方法。

1 2 6 . 該異種基板が、オフアングルされた主面を有する請求項1 2 5記載の方法。

1 2 7 . 該異種基板が、ステップ状にオフアングルされた主面を有する請求項1 2 6記載の方法。

1 2 8 . 該異種基板が、その主面が(11 $\bar{2}$ 0)面を構成するサファイア基板であり、各ストライプが、サファイアの(1 $\bar{1}$ 02)面に対して垂直な方向に延びる請求項1 1 9記載の方法。

1 2 9 . 該異種基板が、オフアングルされた主面を有する請求項1 2 8記載の方法。

1 3 0 . 該異種基板が、ステップ状にオフアングルされた主面を有する請求項1 2 8記載の方法。

1 3 1. 該異種基板が、その主面が（1 1 1）面を構成するスピネル基板であり、各ストライプが、スピネルの（1 1 0）面に対して垂直な方向に延びる請求項 1 1 9 記載の方法。

1 3 2. 工程（b）および／または工程（d）が、該窒化物半導体の成長中にn型不純物をドープすることをさらに含む請求項 1 1 7 記載の方法。

1 3 3. 該異種基板から離れるにつれドープ濃度が小さくなるように該n型不純物がドープされる請求項 1 3 2 記載の方法。

1 3 4. 工程（b）および／または工程（d）において、ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比 2 0 0 0 以下で供給する請求項 1 1 7 ないし 1 3 3 のいずれか 1 項記載の方法。

1 3 5. ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比 1 8 0 0 以下で供給する請求項 1 3 4 記載の方法。

1 3 6. ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比 1 5 0 0 以下で供給する請求項 1 3 4 記載の方法。

1 3 7. ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比 1 0 以上で供給する請求項 1 3 4 記載の方法。

1 3 8. ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比 3 0 以上で供給する請求項 1 3 4 記載の方法。

1 3 9. 工程（b）および／または工程（d）における窒化物半導体の成長を有機金属気相成長法で行う請求項 1 3 4 記載の方法。

1 4 0. 工程（b）および／または工程（d）における窒化物半導体の成長を 5 0 ないし 4 0 0 Torr の減圧下で行う請

求項 1 3 9 記載の方法。

1 4 1. ( a ) 主面を有し、窒化物半導体とは異なる材料で形成された異種基板を包含する支持体の上に窒化物半導体層を形成する工程、

( b ) 該窒化物半導体層に、支持体表面と実質的に平行な底面を有する複数の凹部を形成する工程、

( c ) 該窒化物半導体層の頂面上に第 1 の成長制御マスクを選択的に形成して、該凹部の側面から該窒化物半導体層を選択的に露出させる工程、および

( d ) ガス状 3 族元素源およびガス状窒素源を用いて、窒化物半導体を該窒化物半導体層の露出面から成長させる工程

を包含する窒化物半導体の成長方法。

1 4 2. 該凹部が、互いに離間して平行に延びる複数の個別溝により構成されている請求項 1 4 1 記載の方法。

1 4 3. 該複数の個別溝が、それらの間に、複数の個別壁を形成し、該第 1 の成長制御マスクが、各個別壁の頂面に形成された個別ストライプにより構成される請求項 1 4 2 記載の方法。

1 4 4. 該第 1 の成長制御マスクの合計表面積が、該溝の底面の合計表面積よりも大きい請求項 1 4 3 記載の方法。

1 4 5. それぞれの該個別ストライプの幅とそれぞれの該溝の幅の比が、1 を超え、20 以下である請求項 1 4 4 記載の方法。

1 4 6. それぞれの該個別ストライプの幅とそれぞれの該溝

の幅の比が、1を超えて、10以下である請求項145記載の方法。

147. それぞれの該溝の深さが、500オングストロームないし5μmである請求項146記載の方法。

148. 該異種基板が、その正面が(0001)面を構成するサファイア基板であり、各個別ストライプが、サファイアの(1120)面に対して垂直な方向に延びる請求項143記載の方法。

149. 該異種基板が、その正面が(1120)面を構成するサファイア基板であり、各個別ストライプが、サファイアの(1102)面に対して垂直な方向に延びる請求項143記載の方法。

150. 該異種基板が、その正面が(111)面を構成するスピネル基板であり、各ストライプが、スピネルの(110)面に対して垂直な方向に延びる請求項143記載の方法。

151. 工程(d)が、該窒化物半導体の成長中にn型不純物をドープすることをさらに含む請求項141記載の方法。

152. 該異種基板から離れるにつれドープ濃度が小さくなるように該n型不純物がドープされる請求項151記載の方法。

153. ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比200以下で供給する請求項141ないし152のいずれか1項記載の方法。

154. ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比180以下で供給する請求項153記載の方法。

155. ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比150以下で供給する請求項153記載の方法。

156. ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比10以上で供給する請求項153記載の方法。

157. ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比30以上で供給する請求項156記載の方法。

158. 工程(d)における窒化物半導体の成長を有機金属気相成長法で行う請求項153記載の方法。

159. 窒化物半導体の成長を50ないし400 Torrの減圧下で行う請求項158記載の方法。

160. 工程(c)が、該凹部の底面に第2の成長制御マスクを形成し、それにより該凹部の側面から該窒化物半導体層を選択的に露出させることをさらに含む請求項141記載の方法。

161. 該凹部が、互いに離間して平行に延びる複数の個別溝により構成されている請求項160記載の方法。

162. 該複数の個別溝が、それらの間に、複数の個別壁を形成し、該第1の成長制御マスクが、各個別壁の頂面に形成された個別ストライプにより構成される請求項161記載の方法。

163. 該凹部の側面から露出する該窒化物半導体層部分が、100オングストローム以上の厚さを有する請求項162記載の方法。

164. 該凹部の側面から露出する該窒化物半導体層部分が、1ないし10  $\mu$  mの厚さを有する請求項162記載の方法。

165. 該異種基板が、その正面が(0001)面を構成するサファイア基板であり、各個別ストライプが、サファイアの(11 $\bar{2}$ 0)面に対して垂直な方向に延びる請求項162記載の方法。

166. 該異種基板が、その正面が(11 $\bar{2}$ 0)面を構成するサファイア基板であり、各個別ストライプが、サファイアの(1 $\bar{1}$ 02)面に対して垂直な方向に延びる請求項162記載の方法。

167. 該異種基板が、その正面が(111)面を構成するスピネル基板であり、各ストライプが、スピネルの(110)面に対して垂直な方向に延びる請求項162記載の方法。

168. 工程(d)が、該窒化物半導体の成長中にn型不純物をドープすることをさらに含む請求項160記載の方法。

169. 該異種基板から離れるにつれドープ濃度が小さくなるように該n型不純物がドープされる請求項168記載の方法。

170. ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比200以下で供給する請求項160ないし169のいずれか1項記載の方法。

171. ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比180以下で供給する請求項170記載の方法。

172. ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比150以下で供給する請求項170記載の方法。

173. ガス状窒素源とガス状3族元素源とをモル比10以上で供給する請求項170記載の方法。

1 7 4. ガス状窒素源とガス状 3 族元素源とをモル比 3 0 以上で供給する請求項 1 7 0 記載の方法。

1 7 5. 工程 (d) における窒化物半導体の成長を有機金属気相成長法で行う請求項 1 7 0 記載の方法。

1 7 6. 窒化物半導体の成長を 5 0 ないし 4 0 0 Torr の減圧下で行う請求項 1 7 3 記載の方法。

1 7 7. 窒化物半導体結晶からなり、第 1 の主面と第 2 の主面とを有し、第 1 の主面に近い領域は結晶欠陥が相対的に少なく、第 2 の主面に近い領域は結晶欠陥が相対的に多い窒化物半導体基板。

1 7 8. 第 1 の主面の表面において、結晶欠陥が相対的に少ない第 1 の領域と結晶欠陥が相対的に多い第 2 の領域とが偏在している請求項 1 7 7 記載の基板。

1 7 9.  $70 \mu m$  以上の厚さを有する請求項 1 7 7 記載の基板。

1 8 0. 窒化物半導体結晶からなり、第 1 および第 2 の主面を有し、第 1 の主面の表面領域の結晶欠陥が  $1 \times 10^{-5}/cm^2$  以下であることにより特徴付けられる窒化物半導体基板。

1 8 1. n 型不純物がドープされている請求項 1 8 0 記載の窒化物半導体基板。

1 8 2. 該 n 型不純物が、基板内で濃度勾配を有する請求項 1 8 1 記載の窒化物半導体基板。

1 8 3. ハライド気相成長法により成長された請求項 1 8 0 記載の基板。

1 8 4. 請求項 1 7 7 ないし 1 8 3 のいずれか 1 項記載の窒

化物半導体基板により支持された窒化物半導体素子構造を含む窒化物半導体素子。

185. 該窒化物半導体基板が、窒化物半導体とは異なる材料で形成された異種基板により支持されている請求項184記載の素子。

186. 異種基板を包含する支持体上に、窒化物半導体を成長させた後、この窒化物半導体を種結晶として新たな窒化物半導体をその縦方向の成長を抑えて実質的に横方向のみに成長させ、続いて、これを縦及び横方向に成長させて該支持体表面のほぼ全面にわたって一体の窒化物半導体結晶を得ることを特徴とする窒化物半導体の成長方法。

1/8

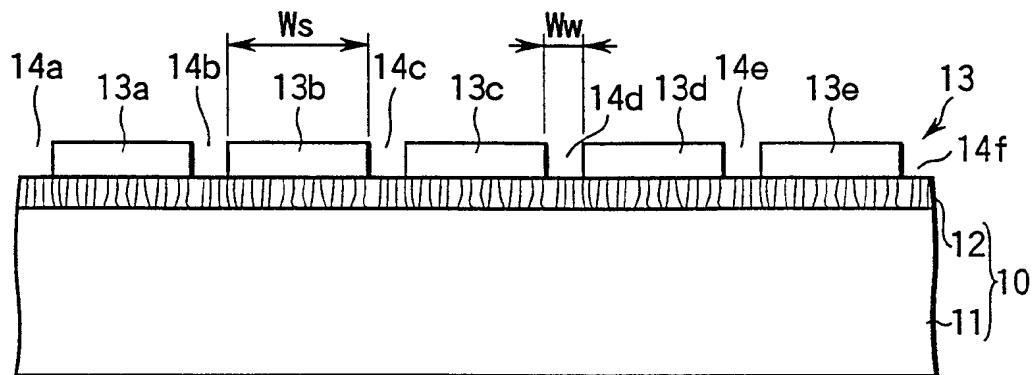


FIG. 1A

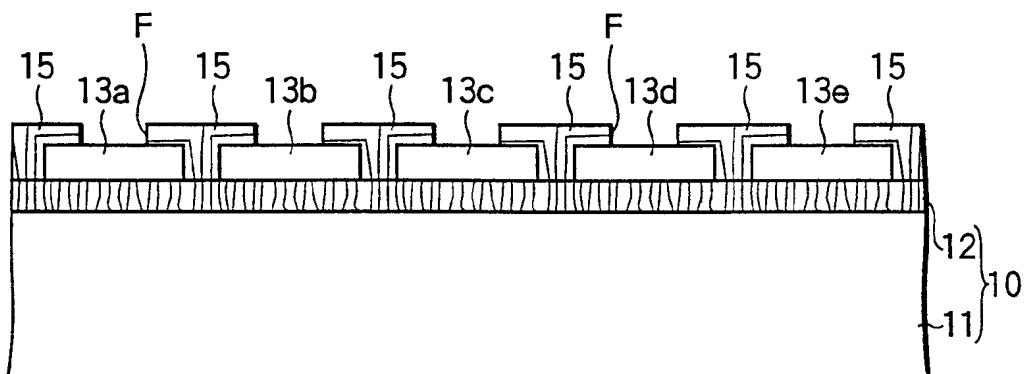


FIG. 1B

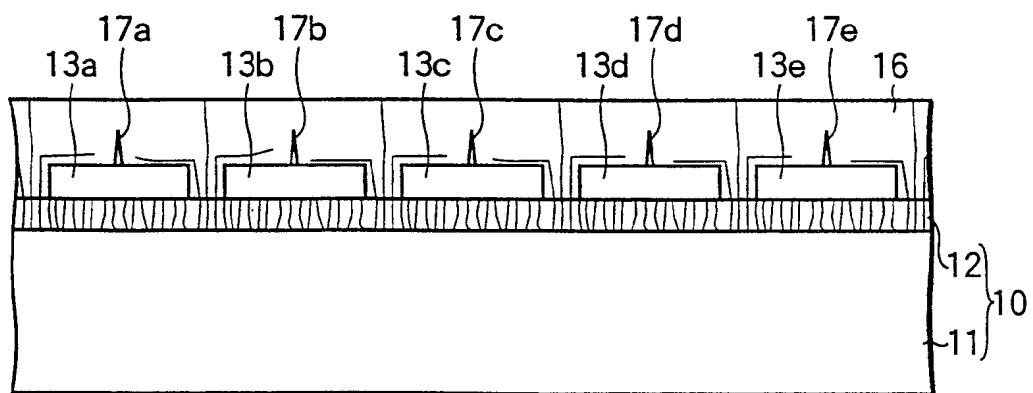


FIG. 1C

2/8

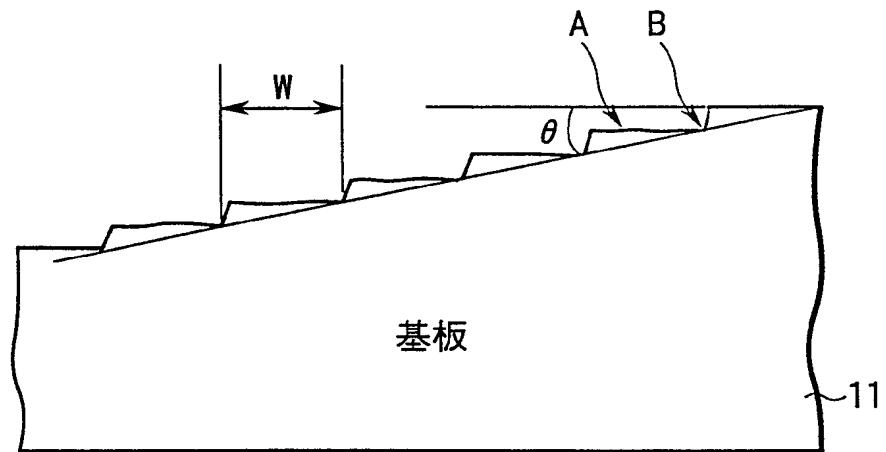


FIG. 2

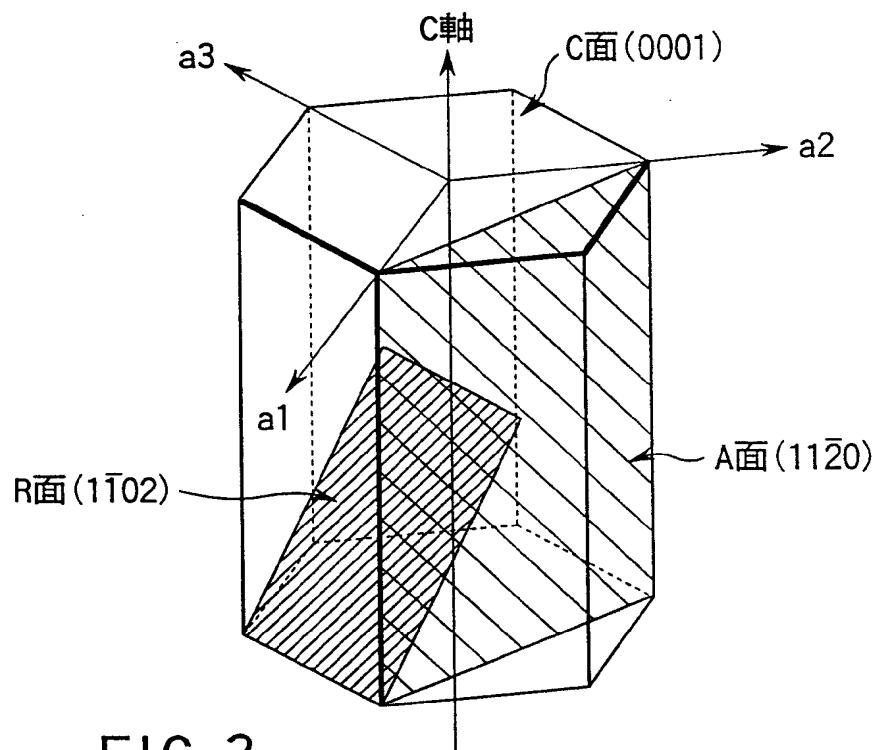


FIG. 3

3/8

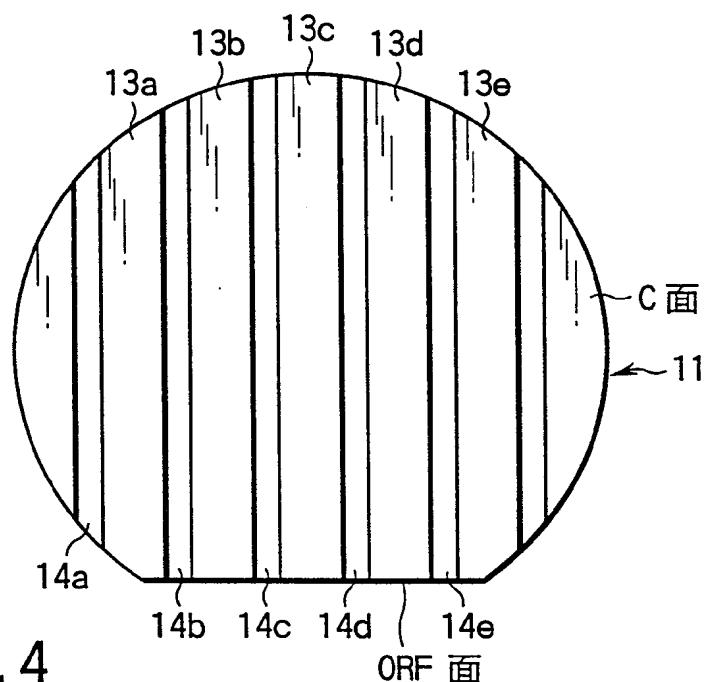


FIG. 4

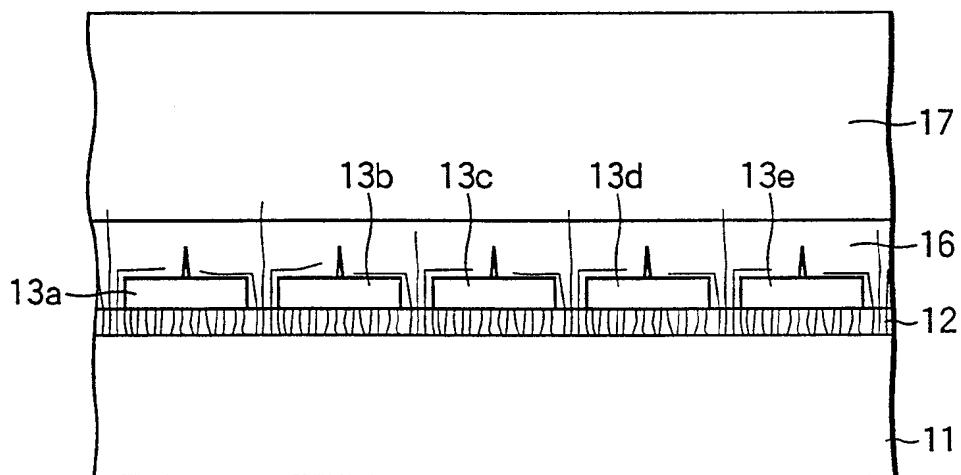


FIG. 5A

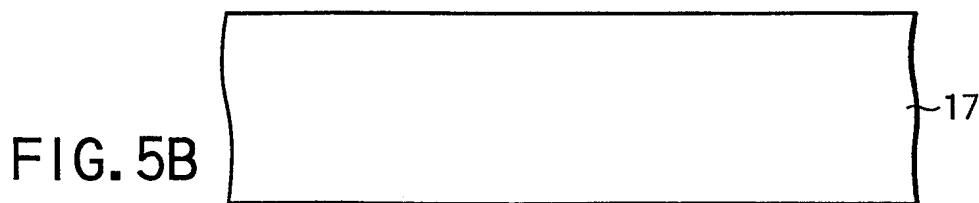


FIG. 5B

4/8

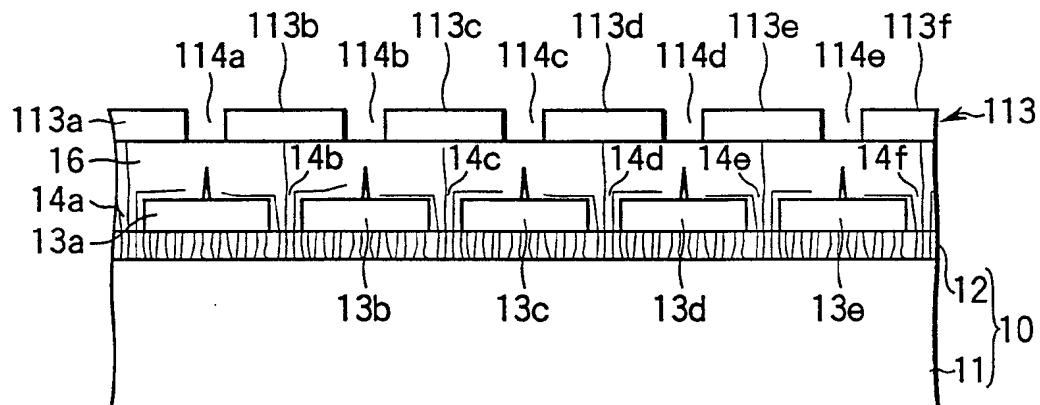


FIG. 6A

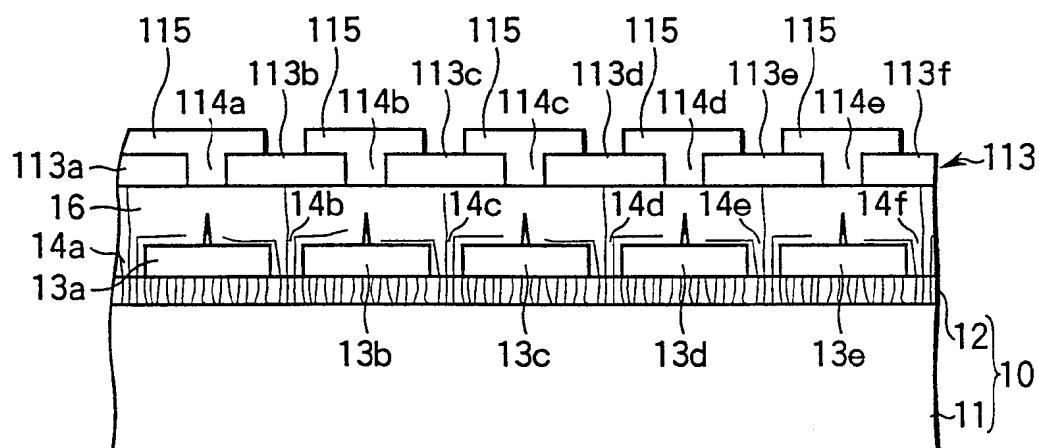


FIG. 6B

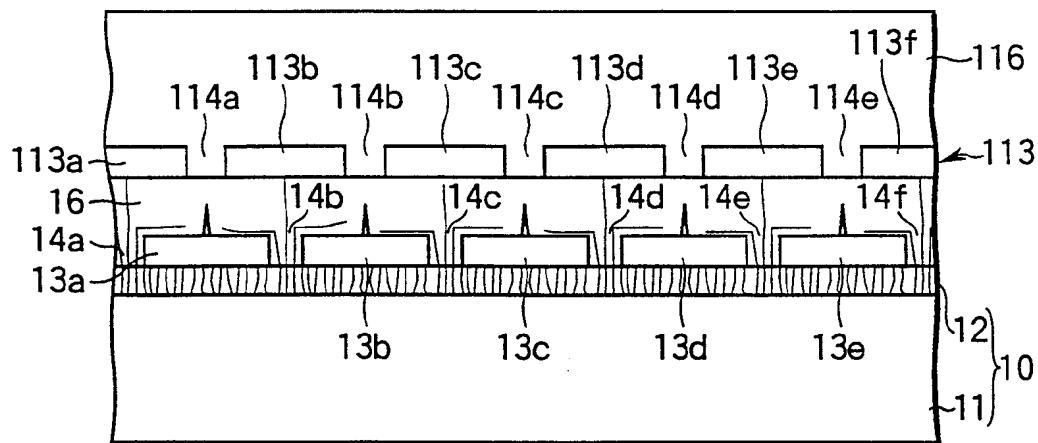


FIG. 6C

5/8

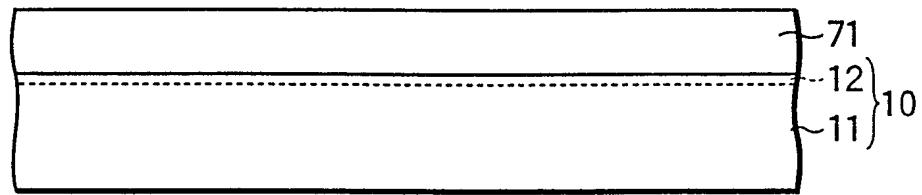


FIG. 7A

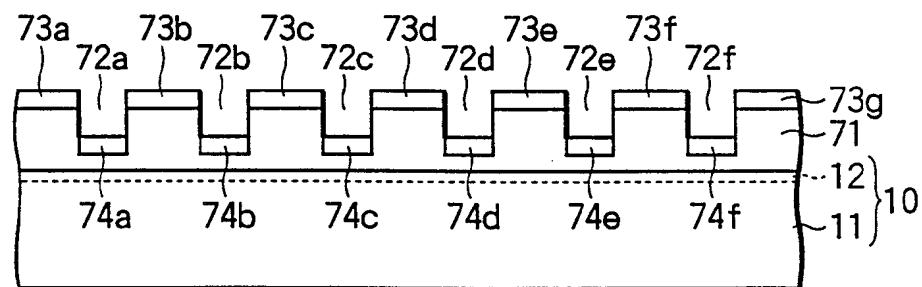


FIG. 7B

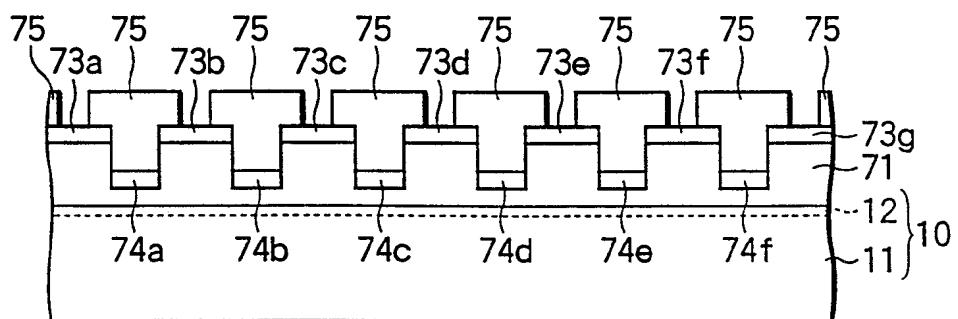


FIG. 7C

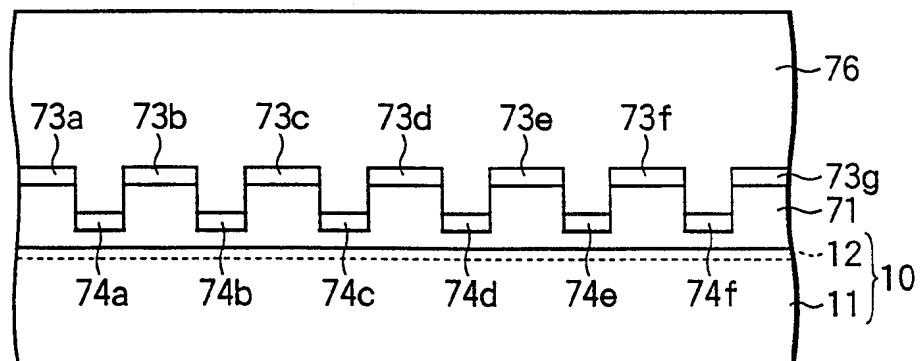


FIG. 7D

6/8

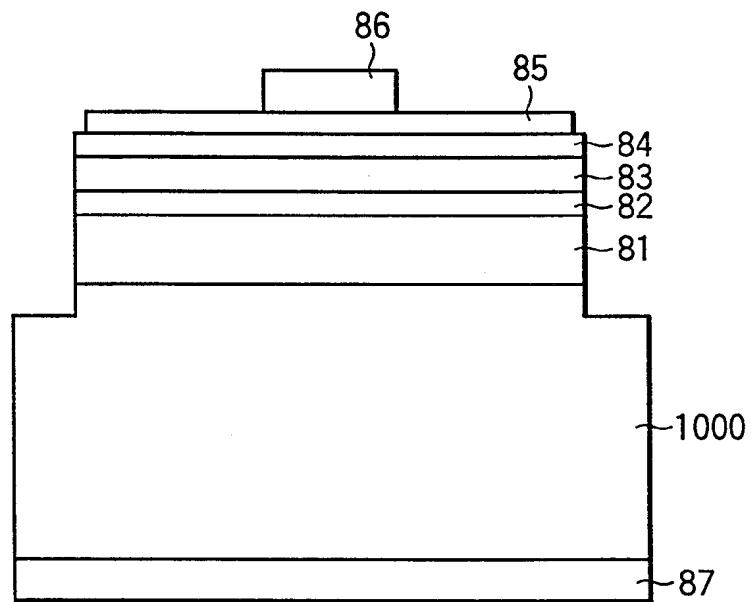


FIG. 8A

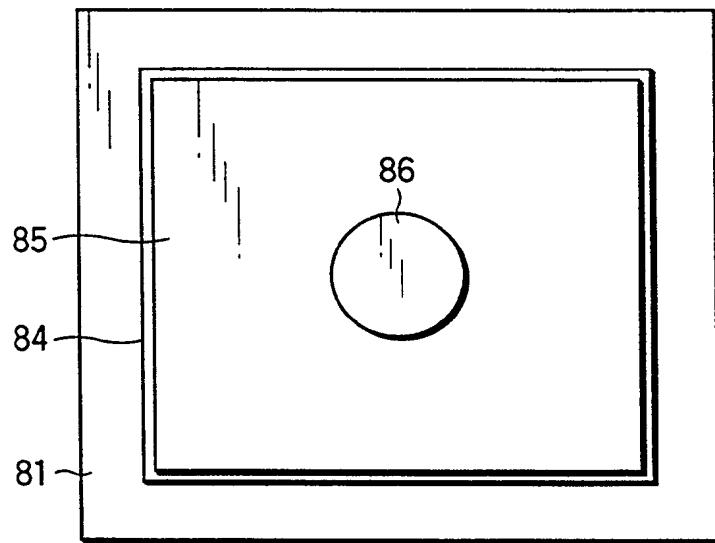


FIG. 8B

7/8

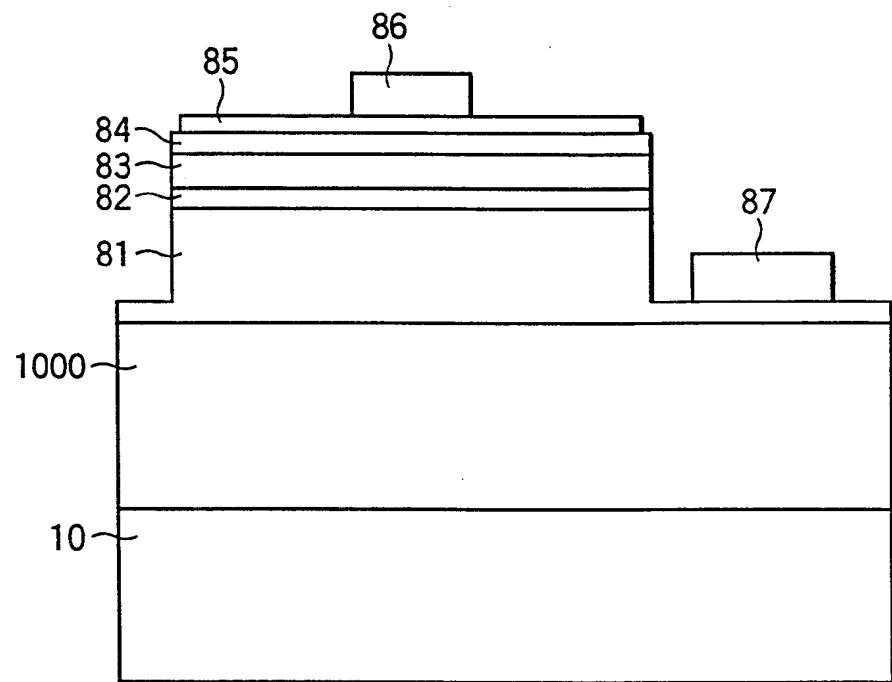


FIG. 9

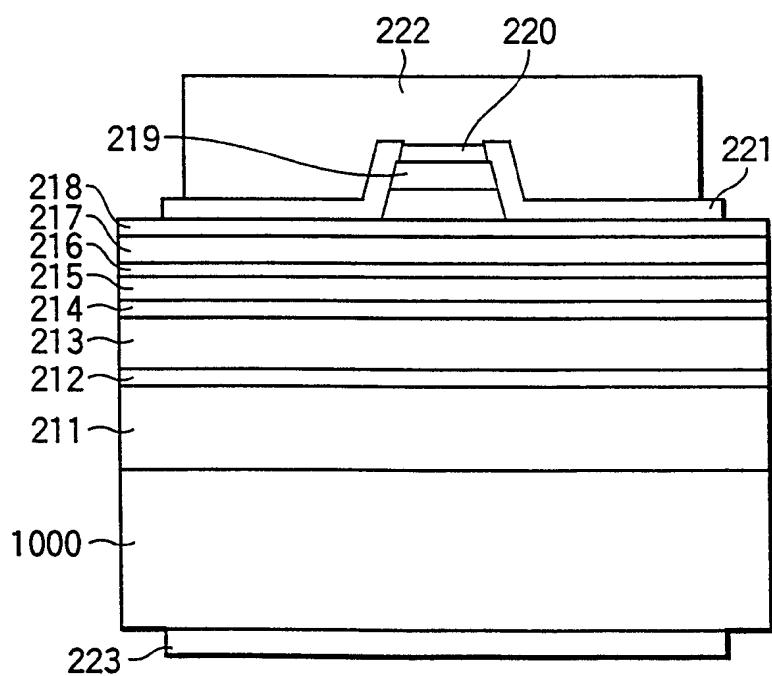


FIG. 10

8/8

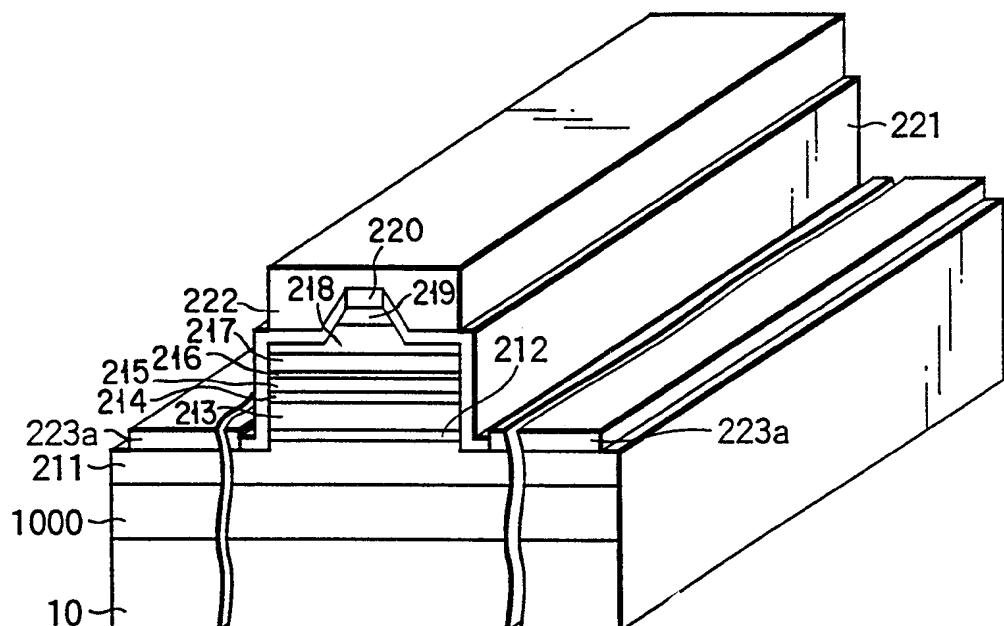


FIG. 11

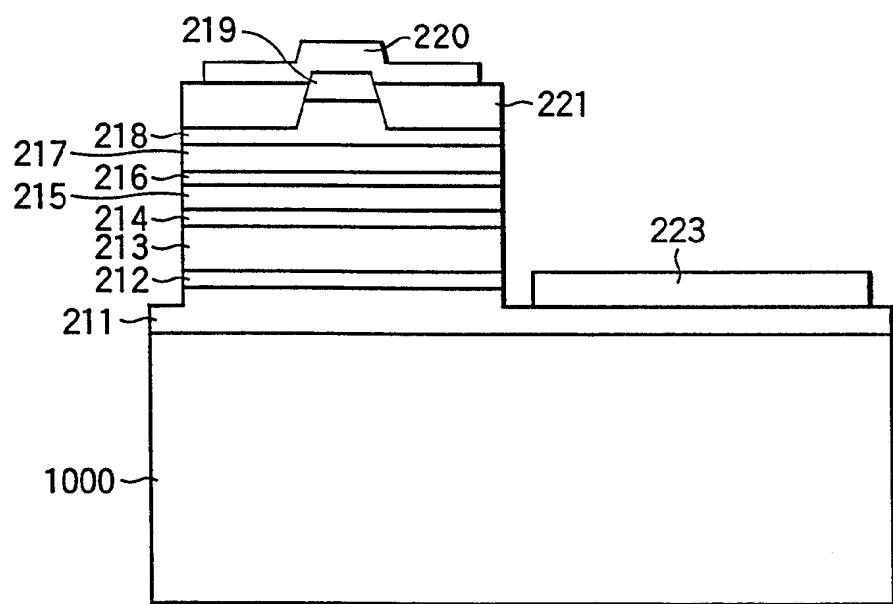


FIG. 12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01640

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>6</sup> H01L21/205, H01L33/00, C23C16/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> H01L21/20, H01L21/205, H01L33/00, C23C16/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 7-273367, A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), October 20, 1995 (20. 10. 95), Full text ; Figs. 1 to 4	1-47
Y	Full text ; Figs. 1 to 4	72-116
A	Full text ; Figs. 1 to 4	48-71
A	Full text ; Figs. 1 to 4 (Family: none)	117-186
A	JP, 8-64791, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), March 8, 1996 (08. 03. 96), Full text ; Figs. 1 to 5	1-47
A	Full text ; Figs. 1 to 5 (Family: none)	72-116

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search July 7, 1998 (07. 07. 98)	Date of mailing of the international search report July 14, 1998 (14. 07. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP98/01640

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-343741, A (Hiroshi Amano, Isamu Akasaki, Pioneer Electronic Corp., Toyoda Gosei Co., Ltd.), December 24, 1993 (24. 12. 93), Full text ; Figs. 1 to 11	1-47
A	Full text ; Figs. 1 to 11 & EP, 551721, A2 & EP, 551721, A3 & EP, 551721, B1 & US, 5239188, A & US, 5389571, A & DE, 69217903, E	72-116
A	JP, 5-55631, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), March 5, 1993 (05. 03. 93), Full text ; Figs. 1 to 14	9-15
A	Full text ; Figs. 1 to 14	33-39
A	Full text ; Figs. 1 to 14	56-62
A	Full text ; Figs. 1 to 14	79-85
A	Full text ; Figs. 1 to 14	102-108
A	Full text ; Figs. 1 to 14	125-131
A	Full text ; Figs. 1 to 14	148-150
A	Full text ; Figs. 1 to 14 & TW, 233371, A	165-167
A	JP, 7-201745, A (Hitachi Cable, Ltd.), August 4, 1995 (04. 08. 95), Full text ; Figs. 1 to 3	9-15
A	Full text ; Figs. 1 to 3	33-39
A	Full text ; Figs. 1 to 3	56-62
A	Full text ; Figs. 1 to 3	79-85
A	Full text ; Figs. 1 to 3	102-108
A	Full text ; Figs. 1 to 3	125-131
A	Full text ; Figs. 1 to 3	148-150
A	Full text ; Figs. 1 to 3 (Family: none)	165-167

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/01640

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. C1° H01L21/205, H01L33/00, C23C16/34

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. C1° H01L21/20, H01L21/205, H01L33/00, C23C16/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 7-273367, A (三菱電線工業株式会社) 20. 10月. 1995 (20. 10. 95) 全文, 第1-4図	1-47
Y	全文, 第1-4図	72-116
A	全文, 第1-4図	48-71
A	全文, 第1-4図 (ファミリーなし)	117-186
A	J P, 8-64791, A (松下電器産業株式会社) 8. 3月. 1996 (08. 03. 96) 全文, 第1-5図	1-47
A	全文, 第1-5図	72-116

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 07.07.98

国際調査報告の発送日

14.07.98

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 長谷山 健



4M 9171

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

## C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	(ファミリーなし)  J P, 5-343741, A (天野浩, 赤崎勇, パイオニア株式会社, 豊田合成株式会社) 24. 12月. 1993 (24. 12. 1993) 全文, 第1-11図 全文, 第1-11図 & E P, 551721, A2 & E P, 551721, A3 & E P, 551721, B1 & U S, 5239188, A & U S, 5389571, A & D E, 69217903, E	1-47 72-116
A	J P, 5-55631, A (旭化成工業株式会社) 5. 3月. 1993 (05. 03. 1993) 全文, 第1-14図 全文, 第1-14図 全文, 第1-14図 全文, 第1-14図 全文, 第1-14図 全文, 第1-14図 全文, 第1-14図 全文, 第1-14図 & T W, 233371, A	9-15 33-39 56-62 79-85 102-108 125-131 148-150 165-167
A	J P, 7-201745, A (日立電線株式会社) 4. 8月. 1995 (04. 08. 95) 全文, 第1-3図 全文, 第1-3図 全文, 第1-3図 全文, 第1-3図 全文, 第1-3図 全文, 第1-3図 全文, 第1-3図 全文, 第1-3図 (ファミリーなし)	9-15 33-39 56-62 79-85 102-108 125-131 148-150 165-167